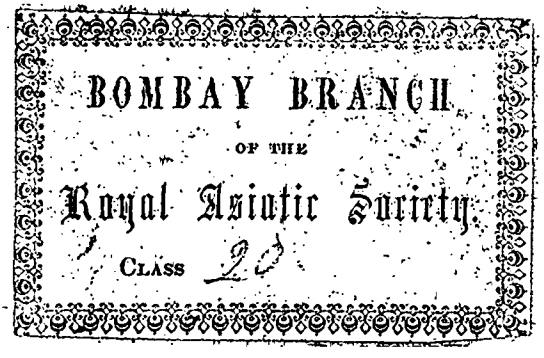
00034064



Digitized with financial assistance from the
Government of Maharashtra
on 15 March, 2016

TRAITÉ

DE CHIMIE

GÉNÉRALE, ANALYTIQUE

INDUSTRIELLE ET AGRICOLE

PARIS. — Imprimerie de L. MARTINET, rue Mignon, 2.

TRAITÉ

DE CHIMIE

GÉNÉRALE, ANALYTIQUE

INDUSTRIELLE ET AGRICOLE

PAR

J. PELOUZE

Membre de l'Institut,
président de la Commission
des monnaies.

E. FREMY

Membre de l'Institut,
professeur de chimie à l'École polytechnique
et au Muséum d'histoire naturelle.

TROISIÈME ÉDITION ENTIÈREMENT REFONDUE

AVEC FIGURES DANS LE TEXTE

34064
ac

TOME CINQUIÈME

VOLV

CHIMIE ORGANIQUE

II

PARIS

VICTOR MASSON ET FILS

PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE

1863

34064

TRAITÉ

DE

CHIMIE GÉNÉRALE

CHIMIE ORGANIQUE

MATIÈRES SUCRÉES.

Les matières sucrées peuvent être divisées en trois classes, dont nous allons donner les principaux caractères :

1° La première classe renferme les sucres proprement dits, qui jouissent de la propriété de se dédoubler *facilement* en acide carbonique et en alcool sous l'influence de la levûre de bière. Ces corps renferment l'oxygène et l'hydrogène dans les proportions convenables pour former de l'eau. Dans ce groupe viennent se ranger le sucre de canne et ses différents isomères, le glucose et ses diverses variétés, le lévulose ou sucre incristallisable, le lactose, etc., etc.

2° La deuxième classe comprend des substances qui présentent la même composition que les sucres proprement dits, mais qui n'éprouvent pas *immédiatement* la fermentation alcoolique au contact de la levûre de bière. Ces substances se distinguent en outre des sucres par une stabilité moins grande : elles se détruisent complétement entre 150° et 200°. Ce groupe renferme la sorbine, l'eucalyne, etc.

3° La troisième classe comprend des corps sucrés qui ne fermentent pas sous l'influence de la levûre de bière, qui possèdent une certaine volatilité, et qui résistent sans se détruire à l'action d'une température de 200° à 250°. Ces substances ne sont plus représentées par du carbone et de l'eau : elles contiennent un excès d'hydrogène. Aussi peut-on les désigner sous le nom de *matières sucrées surhydrogénées*. Nous signalerons dans ce groupe la glycérine, la mannite, la dulcite, la pinite, la quercite, la mélampyrite, l'érythrite, etc.

Nous placerons à la suite des sucres certains produits qui se dédoublent en glucose et en principes nouveaux, sous l'influence des ferments et par l'action des réactifs tels que l'eau, les acides, les bases alcalines.

PREMIÈRE CLASSE.

SUCRE DE CANNE. $C^{12}H^{11}O^{11}$.

C^{12}	900,00		42,10
H^{11}	137,50		6,43
O^{11}	1100,00		51,47
	2137,50		100,00

Le sucre de canne est abondamment répandu dans le règne végétal. Il existe notamment dans la canne à sucre, la betterave, la sève de l'érable, la sève des palmiers, la citrouille, la tige de maïs, le sorgho, la châtaigne, le marron d'Inde, le navet, la carotte, le coco, l'ananas, et dans un grand nombre de fruits des tropiques. C'est le sucre de canne qui constitue originairement la matière sucrée des fruits acides. (Buignet.)

La composition du sucre de canne a été déterminée avec exactitude par Gay-Lussac et Thenard. En rapprochant la formule du sucre de canne $C^{12}H^{11}O^{11}$ de celle du glucose cristallisé $C^{12}H^{14}O^{14}$, on voit que ces deux corps ne diffèrent l'un de l'autre que par 3 équivalents d'eau : quelle que simple que soit cette différence, on a essayé vainement jusqu'ici de transformer le glucose en sucre de canne.

Propriétés. — Le sucre de canne cristallise en prismes rhomboïdaux obliques hémiédriques. Sa densité est égale à 1,6. Le sucre devient phosphorescent par le choc; quand on le frotte pendant longtemps avec un corps dur, il prend une saveur désagréable. Il entre en fusion vers 160°. Au-dessus de cette température, il subit différentes modifications de plus en plus profondes que nous étudierons plus loin. Il est soluble dans le tiers de son poids d'eau froide et en toutes proportions dans l'eau bouillante. L'alcool faible le dissout facilement, mais il est à peine soluble dans l'alcool anhydre. Il est insoluble dans l'éther. Le sucre de canne n'est précipité de sa dissolution aqueuse ni par l'acétate ni par le sous-acétate de plomb; on profite, dans l'analyse, de cette propriété pour le séparer de différents corps organiques qui sont précipités par ces réactifs.

La dissolution du sucre de canne n'est pas colorée par les alcalis; elle ne réduit pas le tartrate double de cuivre et de potasse. Ces deux caractères permettent de distinguer le sucre de canne du glucose. Mais si l'on traite la dissolution de sucre par un acide à 100°, ce corps se change en sucre interverti, et acquiert alors la propriété de réduire le réactif cuivrique.

Quand on évapore rapidement une dissolution concentrée de sucre de

canne, on obtient un liquide épais qui se prend en masse lorsqu'on le coule sur un corps froid, et porte le nom de *sucre d'orge*. Ce sucre est transparent et amorphe, mais lorsqu'on le conserve pendant quelque temps à l'air, ou dans des flacons hermétiquement bouchés, il devient opaque et cristallin, et repasse à l'état de sucre ordinaire. On retarde cette cristallisation par l'addition d'une petite quantité de vinaigre. On peut donc comparer le sucre de canne au soufre qui, refroidi brusquement après avoir été porté à la température de 160°, reste mou pendant quelque temps et revient ensuite à son premier état.

On admet que le sucre d'orge et le sucre de canne ont la même composition.

La dissolution de sucre de canne dévie à droite le plan de polarisation, et son pouvoir rotatoire, rapporté à la teinte de passage et à la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$, est égal à $+ 73°,8$. Ce pouvoir rotatoire ne paraît pas varier sensiblement avec la température et la durée de la dissolution.

Sous l'influence des acides minéraux étendus à 100°, le pouvoir rotatoire change presque immédiatement et devient lévogyre : il est alors exprimé par $- 26°,0$ à la température de $+ 15°$. Le sucre prend alors le nom de *sucre interverti*. L'influence des acides ne paraît pas être la seule sous laquelle le sucre de canne se transforme en sucre interverti. L'eau même suffit à 100° pour opérer cette transformation (Biot, Dubrunfaut, Berthelot). L'action prolongée de la chaleur s'exerçant à une température de 180°, paraît faire subir au sucre la même transformation. Les ferments produisent aussi ce changement. (Mitscherlich, Dubrunfaut.)

A l'époque de la maturité, la matière sucrée des fruits acides se compose, soit de sucre interverti, soit de proportions variables de sucre de canne et de sucre interverti. (Buignet.)

L'eau froide ne paraît exercer aucune action sur le sucre. En effet, il résulte d'un travail de M. Bechamp : 1° que l'eau froide ne fait pas varier le pouvoir rotatoire du sucre de canne, c'est-à-dire ne le transforme pas en sucre lévogyre ; 2° que l'eau froide n'agit sur le sucre de canne que lorsqu'il peut se développer des moisissures ; en d'autres termes, la transformation est due à une véritable fermentation et au développement d'un acide consécutivement à la naissance du ferment ; 3° que l'influence des dissolutions salines est variable, non-seulement suivant le genre et l'espèce du sel, mais encore suivant l'état de saturation et de neutralité de ce sel ; 4° que les sels qui préviennent la transformation glucosique du sucre de canne sont généralement des sels réputés antiseptiques ; 5° dans tous les cas, une certaine température minimum est nécessaire pour que la transformation s'accomplisse.

Sous l'influence de la chaleur, l'eau exerce une action sur le sucre ; elle l'hydrate et le transforme en glucose. Ce fait est important à constater, car, dans la fabrication du sucre de canne, lorsque les sirops sont maintenus à une ébullition prolongée, ils doivent se transformer en grande partie en glucose. Des recherches récentes tendraient à faire

croire que la transformation en glucose ne s'opère pas directement, et que le sucre de canne se transforme d'abord en sucre interverti qui se dédouble lui-même en glucose et en lévulose ou sucre incristallisable ; mais comme la décomposition de ce dernier commence à s'effectuer, même à 100°, le résultat final de cette réaction serait du glucose.

On a reconnu aussi qu'une dissolution de sucre chauffée à l'abri de l'air se modifie ; son pouvoir rotatoire passe de droite à gauche, et la liqueur prend une coloration brune (M. Soubeiran). Il y aurait encore ici inversion du sucre de canne.

Le chlore sec attaque le sucre à la température de 100° et le convertit, comme le glucose, en une matière brune soluble en partie dans l'eau.

Le même produit brun prend encore naissance lorsqu'on fait réagir les perchlorures métalliques sur le sucre. Cette réaction peut être utilisée dans les recherches de chimie analytique pour déceler la présence du sucre dans un liquide. On trempe pendant quelques minutes des bandelettes de mérinos blanc dans une dissolution de bichlorure d'étain, puis on les fait sécher au bain-marie. Ces bandelettes servent de papier réactif ; pour découvrir le sucre dans une liqueur, il suffit d'en verser unegoutte sur une de ces bandelettes et de la chauffer légèrement. La présence du sucre est accusée par la production d'une tache noire. (M. Maumené.)

Lorsqu'on plonge un morceau de fer dans une dissolution de sucre de canne bien pur, et lorsqu'on place le tout dans un endroit un peu chaud où l'air ait un facile accès, on voit le métal se ronger dans la partie qui correspond à la surface du liquide, tandis que celle qui est complétement immergée reste inattaquable pendant un temps considérable. La solution contient alors du protoxyde de fer qui, en absorbant l'oxygène de l'air, passe à l'état de sesquioxyde et se dépose sous forme d'une poudre rouge. On pourrait croire que la matière organique agit seulement pour transporter l'oxygène sur le fer, ce qui expliquerait comment une petite quantité de sucre peut détruire une quantité considérable et indéfinie de fer. Mais lorsqu'on observe avec soin la nature de la dissolution, on reconnaît qu'il s'est formé un composé défini de sucre et de fer, dans lequel ce dernier est à l'état de protoxyde.

D'autres métaux, tels que le cuivre, le plomb, le zinc, l'étain, le mercure, mis en contact avec une dissolution de sucre, n'ont pas paru agir au même degré que le fer.

A l'état de protoxyde, le fer n'exerce au contraire aucune action sur la dissolution de sucre, et ne paraît pas s'y dissoudre. (Gladstone.)

L'action des acides sur le sucre de canne peut donner lieu à trois ordres de phénomènes principaux :

1° Les acides peuvent se combiner avec le sucre de canne.

Ainsi l'acide tartrique et les acides organiques volatils, tels que les acides acétique, butyrique, stéarique, se combinent entre 100° et 120° lorsqu'on les chauffe avec le sucre de canne. Nous devons cependant faire observer que les combinaisons qui se forment ainsi, présentent la

même composition que celles qui résultent de l'action des mêmes acides sur le glucose ; on peut donc croire que le sucre de canne se transforme préalablement en sucre interverti, et que les phénomènes qui prennent ici naissance appartiennent au deuxième ordre de réactions qui se produisent par l'action des acides sur le sucre de canne. (BERTHELOT.)

2° Les acides changent le sucre de canne en sucre interverti. Les acides minéraux étendus opèrent rapidement cette transformation à une température de 100°. Ce changement s'opère également à la température ordinaire, mais beaucoup plus lentement. Les acides faibles, solubles dans l'eau, produisent la même métamorphose ; mais leur action est beaucoup plus lente que celle des acides énergiques qui sont étendus d'eau. (BIOT, DUBRUNFAUT.)

On peut évaluer par comparaison le pouvoir d'inversion que les acides exercent sur le sucre de canne, et l'on est arrivé aux résultats suivants.

L'action que les acides exercent sur le tournesol et sur l'eau de baryte n'est nullement en rapport avec celle qu'ils produisent sur le sucre de canne. En prenant des quantités équivalentes de divers acides et les faisant agir sur une même quantité de sucre dans les mêmes conditions de concentration et de température, on obtient des proportions de sucre interverti qui diffèrent selon la nature des acides employés. L'acide sulfurique intervertit plus énergiquement que l'acide tartrique, celui-ci plus énergiquement que l'acide citrique ; l'acide acétique n'intervertit que dans une mesure très-faible et très-limitée.

L'action exercée par un même acide est excessivement variable, selon le degré de dilution qu'il présente. Une partie d'acide sulfurique au $\frac{1}{100}$ intervertit complétement à l'ébullition 10 parties de sucre de canne en poids, tandis qu'une partie du même acide étendu de 240 parties d'eau n'intervertit guère qu'une seule partie de sucre de canne dans les mêmes conditions. De même l'acide tartrique n'intervertit que le tiers de son poids de sucre quand il est étendu de 166 parties d'eau, tandis qu'il en intervertit une quantité douze fois plus considérable, quand il se trouve concentré au $\frac{1}{66}$. (BUIGNET.)

3° Les acides peuvent détruire le sucre de canne avec formation d'acide glucique et de produits bruns.

Certains acides énergiques comme l'acide sulfurique peuvent même opérer les trois séries de modifications que nous venons d'indiquer.

Ainsi l'acide sulfurique concentré se combine avec le sucre et forme, si le mélange a été refroidi, un composé analogue à l'acide sulfoglucique. Dans le cas contraire, le mélange s'échauffe considérablement ; il se forme de l'acide sulfureux et de l'acide formique ; la masse s'épaissit et prend une coloration noire ; elle renferme une grande quantité d'acide ulmique.

L'acide sulfurique étendu réagit également sur le sucre à la température ordinaire ; au bout d'un certain temps, il est complétement transformé en glucose. A une température plus élevée, une certaine quantité

d'acide ulmique prend naissance, et il se produit de l'acide formique si la liqueur est exposée à l'air.

Le sucre, distillé avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, donne de l'acide formique; le résidu est brun.

A froid, l'acide phosphorique anhydre ne réagit pas sur le sucre; mais si le mélange est soumis à l'action de la chaleur, il brunit et dégage de l'acide formique, tandis que l'acide ulmique forme la plus grande partie du résidu.

L'acide azotique agit vivement sur le sucre; il se forme d'abord un acide déliquescent nommé *acide oxysaccharique*, et ensuite de l'acide oxalique.

Un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique concentrés réagit sur le sucre à une basse température; il ne se dégage pas de gaz, mais le sucre se transforme en une masse visqueuse, insoluble, qui devient cassante après avoir été lavée et desséchée à froid. Cette substance, à laquelle on a donné le nom de *sucre nitré*, est incolore, inodore et sans saveur; sous l'influence de la chaleur, elle se ramollit et peut même faire explosion; quand on laisse le sucre nitré au contact de l'eau, il finit par s'altérer, redevient mou et visqueux, et abandonne de l'acide azotique à l'eau qui le recouvre. (M. Schœnbein.)

Le sucre se combine avec différentes bases.

Le *sucrate de potasse*, $KO,C^{12}H^{11}O^{11}$, est obtenu en versant une dissolution concentrée de potasse dans une dissolution alcoolique de sucre. La liqueur laisse déposer une matière visqueuse que quelques broyages avec l'alcool rendent encore plus consistante. Cette combinaison est peu stable; l'acide carbonique contenu dans l'air suffit pour l'altérer; elle ne se dissout pas dans l'alcool pur; au contraire, l'alcool saturé de sucre ou l'eau ordinaire la dissolvent avec facilité.

Le *sucrate de soude*, $NaO,C^{12}H^{11}O^{11}$, se prépare comme le sucrate de potasse, et possède les mêmes propriétés.

Le *sucrate de baryte* a pour formule $BaO,C^{12}H^{11}O^{11}$. Il cristallise en lamelles nacrées, et se prépare directement en unissant le sucre à la baryte; il se dissout difficilement dans l'eau froide; il bleuit le papier de tournesol rougi et possède une saveur caustique; les acides les plus faibles décomposent ce sel avec une très-grande rapidité: aussi est-il nécessaire de le laver avec de l'eau distillée et bouillie, et de le dessécher à l'abri du contact de l'air.

Le *sucrate de chaux* est représenté par $CaO,C^{12}H^{11}O^{11}$. On le prépare comme le composé barytique; il est moins soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide. Lorsqu'on porte à l'ébullition une dissolution de sucrate de chaux, elle se coagule comme l'albumine: le précipité se redissout à mesure que la liqueur se refroidit. M. Péligot, reprenant l'étude de ce curieux phénomène, a constaté que le saccharate de chaux qui se précipite ainsi par l'action de la chaleur n'a pas la composition ni les propriétés de celui ou de ceux qui existent en dissolution dans le liquide. Il est

parvenu à isoler facilement le premier de ces corps en le séparant, par filtration, de la liqueur maintenue bouillante. A l'état de pureté, ce saccharate, qui a pour formule $C^{12}H^{11}O^{11}.3CaO$, est presque insoluble, soit dans l'eau froide, soit dans l'eau bouillante. M. Péligot admet que le sucrate de chaux joue un rôle dans la défécation et qu'il facilite la séparation des corps étrangers qui se tiennent en suspension dans la liqueur. Lorsqu'on expose une solution de sucrate de chaux à une basse température, dans un air qui contient de l'acide carbonique, elle se décompose, et donne naissance à des cristaux de carbonate de chaux hydraté qui ont pour formule $CaO,CO^2,5HO$. (PELOUZE.)

Il résulte de nombreuses expériences que la quantité de chaux qui se dissout dans l'eau sucrée dépend de la densité de cette dissolution. A mesure que le dissolvant se trouve en moins grande quantité par rapport au corps dissous, la force de cohésion, qui retient la chaux à l'état solide, est vaincue par l'affinité qui tend à combiner le sucre avec une plus grande quantité de base, de telle sorte que la chaux dissoute augmente en même temps que la dissolution du liquide sucré.

Le tableau suivant indique d'une manière très-précise les rapports entre la composition et la densité du liquide sucré, sa densité après la saturation, et les quantités de chaux et de sucre que fournissent 100 parties de résidu desséché à 120°.

SUCRE DISSOUS dans 100 parties d'eau.	DENSITÉ du liquide sucré.	DENSITÉ du liquide sucré saturé de chaux.	100 PARTIES DE RÉSIDU desséché à 120° contiennent	
			Sucre.	Chaux.
40,0	1,122	1,179	79,0	21,0
37,5	1,116	1,175	79,2	20,8
35,0	1,110	1,166	79,5	20,5
32,5	1,103	1,159	79,7	20,3
30,0	1,096	1,148	79,9	20,1
27,5	1,089	1,139	80,1	19,9
25,0	1,082	1,128	80,2	19,8
22,5	1,075	1,116	80,7	19,3
20,0	1,060	1,104	81,2	18,8
17,5	1,068	1,092	81,3	18,7
15,0	1,052	1,080	81,5	18,5
12,5	1,044	1,067	81,7	18,3
10,0	1,036	1,053	81,9	18,1
7,5	1,027	1,040	83,1	16,9
5,0	1,018	1,026	84,7	15,3
2,5	1,009	1,014	86,2	13,8

(M. PÉLIGOT.)

En continuant ces expériences, on a trouvé que le rapport qui existe entre la chaux et le sucre continue à décroître, conformément à la

tendance générale qui vient d'être indiquée, puis il atteint un minimum, et croît dès lors indéfiniment avec la dilution de la liqueur. Ces résultats, faciles à prévoir, sont dus à l'action dissolvante de l'eau relativement à la chaux. En tenant compte de la solubilité de la chaux dans l'eau, on voit que le rapport qui existe entre la chaux et la matière sucrée tend à devenir constant. Cet état final de saturation ne se manifeste que pour les dissolutions suffisamment diluées; si elles sont concentrées, la quantité de chaux dissoute augmente avec la proportion même de cette matière.

La mannite et la glycérine se comportent avec la chaux comme le sucre de canne; mais elles ne présentent pas le phénomène du minimum.

Le tableau suivant indique le poids du sucre contenu dans une quantité connue d'eau, le poids de la chaux contenue dans cette dissolution saturée de chaux, le rapport entre la chaux et le sucre, et le même rapport en retranchant de la quantité de chaux trouvée le poids de cette base qu'un même volume d'eau pure aurait pu dissoudre.

POIDS du sucre contenu dans 100 centimètres cubes de la dissolution.	POIDS de la chaux contenue dans 100 centimètres cubes du liquide précédent saturé de chaux.	RAPPORT entre LA CHAUX ET LE SUCRE.		Le même rapport calculé en supposant que le poids d'eau employé dissout la même quantité de chaux que l'eau pure, et retranchant cette quantité.	
		Chaux.	Sucre.	Chaux.	Sucre.
4,850	1,031	17,5	82,5	15,4	84,6
2,401	0,484	16,8	83,2	12,3	87,7
2,000	0,433	17,8	82,2	12,5	87,5
1,660	0,364	18,0	82,0	11,5	88,5
1,386	0,326	19,0	81,0	11,4	88,6
1,200	0,316	20,8	79,2	12,2	87,8
1,058	0,281	21,0	79,0	11,2	88,8
0,960	0,264	21,6	78,4	10,8	89,2
0,400	0,194	32,7	67,3	10,3	89,7
0,191	0,172	47,4	52,6	11,2	88,8
0,096	0,154	61,6	38,4	»	»
0,000	0,148	»	»	»	»

(M. Berthelot.)

Les sucrates terreux peuvent se combiner avec les sucrates métalliques. Nous citerons, comme exemple de ces combinaisons, le *sucrate double de cuivre et de chaux*, dans lequel les propriétés du cuivre sont dissimulées, et qui, par l'ébullition dans l'eau, laisse déposer du protoxyde de cuivre. Pour obtenir ce sel, il faut ajouter de l'hydrate d'oxyde de cuivre à une dissolution de sucrate de chaux et de sucre. L'hydrate d'oxyde de cuivre se dissout en colorant la liqueur en bleu violacé; la liqueur, évaporée dans le vide, abandonne un sel bleu amorphe.

Le phosphate de chaux est soluble dans une dissolution de sucrate de chaux. (M. Bobierre.)

Le *sucrate de plomb* peut se préparer directement en faisant dissoudre de l'oxyde de plomb hydraté dans du sucre. Ce composé se dépose par le refroidissement de la liqueur. On obtient encore le sucrate de plomb en versant dans du sucre de l'acétate de plomb ammoniacal. Ce sel a pour formule $(PbO)^2,C^{12}H^{10}O^{10}$. Desséché à 100°, il perd 1 équivalent d'eau et devient $(PbO)^2,C^{12}H^9O^9$. (M. Péligot.)

Le sucre se combine avec le sel marin et forme un composé qui a pour formule $NaCl,(C^{12}H^9O^9)^2,3HO$. Cette combinaison, qui a été analysée par M. Péligot, est déliquescente et s'obtient en laissant évaporer spontanément une liqueur qui contient 1 partie de sel et 4 parties de sucre.

Bien que le sucre combiné avec le sel marin soit encore du sucre cristallisable, il n'en est pas moins perdu pour le fabricant, parce que le produit déliquescent qui résulte de leur combinaison passe dans les mélasses. La présence d'une faible quantité de sel peut entraîner une perte six à sept fois plus grande de sucre ; car le sucre produit avec le sel marin un composé dont le poids est six fois et demie plus grand que le poids du sel engagé dans la combinaison, et retient au moins la moitié de son poids d'eau saturée de sucre. Telle fut la cause principale des pertes considérables éprouvées dans une fabrique établie à Naples, sur le bord de la mer, où les betteraves cultivées dans des terrains salifères contenaient en abondance cette combinaison déliquescente dont on ne pouvait éliminer le sel économiquement. (M. Payen.)

Le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque se combinent avec le sucre. M. Barreswil a décrit une combinaison définie de sucre et de sulfate de cuivre.

Le sucre, exposé avec des chlorures terreux à une température de 100°, est transformé en glucose. Avec le chlorure de calcium, et surtout avec le chlorhydrate d'ammoniaque, l'action va rapidement jusqu'à brunir fortement le sucre. Ces réactions opérées en vases clos exigent une trace d'eau pour se développer.

Le sucre de canne réduit par l'ébullition tous les sels de cuivre ; l'acétate donne un dépôt cristallin de protoxyde de cuivre.

Le bichlorure de mercure est ramené à l'état de protochlorure. Les sels d'argent et d'or sont également réduits sous l'influence d'une dissolution bouillante de sucre de canne.

Le sucre de canne ne paraît pas fermenter immédiatement, ainsi que l'a reconnu M. Dubrunfaut ; mais, sous l'influence d'un ferment, il se transforme d'abord en sucre interverti, lequel est un mélange d'équivalents égaux de glucose et de lévulose : ce sont ces deux derniers qui, en présence du ferment, donnent naissance à de l'eau, à de l'acide carbonique et à de l'alcool. Le sucre, sous l'influence de ferments différents, peut éprouver quatre espèces de fermentation :

1° En présence de la levûre de bière, il se change en acide car-

bonique et en alcool; cette fermentation constitue la *fermentation alcoolique*.

2° Si l'on verse dans une dissolution de sucre une certaine quantité de levûre de bière que l'on a fait préalablement bouillir avec de l'eau, on produit, d'après les observations de M. Desfosses, une fermentation particulière que l'on a nommée *fermentation visqueuse:* le sucre se change alors en une substance neutre qui rend l'eau visqueuse et qui paraît être représentée dans sa composition par du charbon et de l'eau. La matière visqueuse est presque toujours accompagnée de mannite.

3° Un grand nombre de substances organiques azotées, telles que l'albumine, la fibrine, la caséine, qui ont éprouvé à l'air un commencement d'altération, peuvent faire subir au sucre de canne une modification isomérique et le changer en acide lactique : cette transformation constitue la *fermentation lactique*.

4° Le sucre, en présence des ferments altérés à l'air, éprouve la *fermentation butyrique*. (Gelis et Pelouze.)

Le sucre pouvant, comme on le voit, éprouver des modifications très-différentes suivant l'état des ferments que l'on emploie, on comprend qu'il est difficile d'analyser, dans tous les cas, une liqueur sucrée en déterminant la quantité d'alcool qu'elle produit.

Le sucre solide est susceptible de subir une altération qui se présente tantôt sous la forme de stries rouges longitudinales, tantôt sous la forme de points grisâtres qui font que le sucre, au lieu de cet aspect lisse et brillant qu'il doit présenter, offre un aspect rugueux et gris qui le rend invendable. Ces points sont formés par de petites cavités qui servent d'appui à des cryptogames du genre *Glycyphila :* les points rouges sont formés par le *G. erythrospora*, et les gris par le *G. elæospora*. La propagation de ces cryptogames est due probablement à des sporules disséminées dans l'air, et qui, tombant en quantité impondérable sur la surface du sucre, s'y développent et s'y creusent des cavités en transformant par la végétation le sucre en eau et en acide carbonique.

(M. Payen.)

Sucre interverti. — Nous avons vu que, sous certaines influences, le sucre change de pouvoir rotatoire et se transforme ainsi en sucre interverti.

Le sucre interverti possède les propriétés générales des glucoses : il fermente facilement, s'altère à 100° par l'action des alcalis, et s'oxyde par l'action du tartrate cupro-potassique. Les acides étendus ne le modifient pas à + 100°. Son pouvoir rotatoire rapporté à la teinte de passage et à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$ est égal à — 26, à la température de + 15°. Il diminue de 0,37 pour chaque degré thermométrique au-dessus de + 15°, et augmente de la même quantité pour chaque degré au-dessous.

Il ne paraît pas être un principe unique, mais il est probablement

formé de deux principes sucrés différents, mélangés ou combinés à équivalents égaux : ces deux principes sont le glucose ordinaire, dextrogyre et cristallisable, et le lévulose, lévogyre et incristallisable.

(DUBRUNFAUT, BERTHELOT, BUIGNET.)

Lorsqu'on abandonne, en effet, le sucre interverti à lui-même pendant plusieurs mois, il s'en sépare des cristaux mamelonnés qui ne sont autre chose que du glucose, et il reste un liquide brun, sirupeux, incapable de cristalliser, dans lequel il est facile de s'assurer de la présence du sucre incristallisable.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LE SUCRE.

Le sucre, chauffé brusquement à 220°, se décompose, dégage de l'eau, des hydrogènes carbonés, de l'acide carbonique, de l'acide acétique, des matières goudronneuses, etc., et laisse pour résidu un charbon poreux et brillant.

Lorsqu'on soumet, au contraire, le sucre à l'action d'une température convenablement ménagée, il entre en fusion vers 160°, et forme un liquide visqueux et incolore qui, par le refroidissement, se solidifie en une masse transparente, d'un aspect vitreux.

Lorsqu'on maintient pendant longtemps le sucre à son point de fusion, on obtient une modification du sucre de canne, qu'on nomme *sucre de sirop*. Cette modification est incristallisable et n'agit plus sur la lumière polarisée. (M. VENZKE.)

Si l'on maintient pendant quelque temps le sucre fondu à une température de 180°, il se modifie profondément, devient incristallisable et présente l'apparence du sucre de fruit. Cependant ce n'est pas seulement du glucose. Le glucose ayant pour formule $C^{12}H^{12}O^{12}$, il est impossible de supposer la formation d'un corps de cette composition aux dépens du sucre de canne, $C^{12}H^{11}O^{11}$, dans des conditions où l'eau extérieure ne peut intervenir, sans admettre que l'eau nécessaire est empruntée au sucre lui-même et qu'il se forme en même temps un corps moins hydraté que lui. Il a été constaté en effet : 1° que, par la simple fusion, le sucre perd pour moitié la propriété de fermenter ; 2° qu'un poids donné de ce sucre ne réduit que la moitié de la quantité de liqueur de Frommherz qui serait modifiée par un poids égal de glucose ou de sucre interverti ; 3° que cependant les acides étendus modifient le sucre fondu, de telle sorte que, après leur action, il se comporte comme le glucose en présence des ferments et du réactif. En s'appuyant sur ces faits, on a trouvé que la fermentation sépare du sucre fondu une substance nouvelle moins hydratée que le sucre de canne ; cette substance a reçu le nom de *lévulosane* et correspond à la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$. Sous l'influence de la chaleur, le sucre se dédouble ; une moitié perd de l'eau, mais cette eau, au lieu de se dégager,

se porte sur l'autre moitié du sucre et le change en glucose, ainsi que le représente l'équation suivante :

$$2(C^{12}H^{11}O^{11}) = \underbrace{C^{12}H^{10}O^{10}}_{\text{Lévulosane.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

La lévulosane présente un pouvoir dextrogyre très-faible ; au contact des acides, elle acquiert un pouvoir lévogyre très-prononcé. Une dissolution de lévulosane évaporée a fourni un sirop qui, conservé pendant plus d'une année dans un lieu sec, n'a donné aucun signe de cristallisation. (M. Gelis.)

En élevant la température jusqu'à 215°, on enlève 2 équivalents d'eau au sucre, qui se convertit en une substance brune et amorphe nommée *caramel*.

Le caramel a pour composition $C^{12}H^{9}O^{9}$; il est déliquescent à l'air, très-soluble dans l'eau, insipide et infermentescible. Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il dégage de l'eau et se change en un produit noir ayant pour composition $C^{24}H^{14}O^{13}$, que l'on a nommé *caramélan*. (M. Voelckel.)

Le caramel est un acide faible ; il précipite l'eau de baryte et l'acétate de plomb ammoniacal.

Le *caramélate de baryte* est un précipité volumineux de couleur brune qui a pour formule $BaO,C^{12}H^{8}O^{8}$.

Le caramel soumis à la distillation donne les mêmes produits que le sucre. Dans la partie goudronneuse, il existe un principe amer, l'*assamare* (*assare*, griller ; *amarus*, amer), que l'on peut isoler de la manière suivante :

On sature exactement la partie aqueuse du goudron de sucre par le carbonate de soude, et après avoir évaporé la liqueur jusqu'à siccité, on reprend le résidu par l'alcool absolu et bouillant. On verse de l'éther dans la dissolution alcoolique jusqu'à ce qu'elle cesse de se troubler. Cette addition d'éther a pour but de précipiter une certaine quantité d'acétate de soude et une substance particulière de couleur brune, que l'alcool tient en dissolution. On décante ensuite la partie claire de la liqueur, puis on l'évapore au bain-marie jusqu'à siccité. Le résidu est traité par l'éther anhydre, qui dissout l'assamare et en sépare une matière étrangère. On soumet la dissolution éthérée à la distillation ; on reprend le résidu par une petite quantité d'eau ; la liqueur est filtrée, puis évaporée dans le vide au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentré.

L'assamare présente l'aspect d'un liquide sirupeux, de couleur jaune rougeâtre ; sa composition correspond à la formule $C^{24}H^{13}O^{13}$; il est très-avide d'humidité et très-soluble dans l'eau. Lorsqu'on le chauffe légèrement, il devient plus fluide ; mais il reprend sa viscosité en se refroidis-

sant. Si l'on élève la température jusqu'à 120°, il brunit et commence à se décomposer.

L'acide chlorhydrique étendu et bouillant attaque l'assamare, dégage de l'acide formique, une huile odorante, et donne pour résidu un produit brun de nature ulmique.

La potasse dissout l'assamare en se colorant en brun ; si l'on fait bouillir la liqueur, il se produit de l'acide formique, tandis qu'il se dégage un composé volatil dont l'odeur rappelle celle du rhum. Lorsqu'on ajoute un acide à une dissolution d'assamare dans la potasse, il se précipite une substance brune, qui paraît avoir pour formule $C^{12}H^{5}O^{5}$.

La dissolution aqueuse d'assamare est neutre aux papiers réactifs. Elle ne précipite pas l'acétate de plomb. Si on la rend ammoniacale, elle réduit à chaud l'azotate d'argent.

Le pain grillé doit son amertume à la présence de l'assamare.

(M. Reichenbach.)

Certaines bières anglaises très-colorées, fabriquées avec du malt fortement torréfié qui contient de l'assamare, paraissent devoir aussi à cette dernière substance une partie de leur amertume. (Mulder.)

D'après des expériences récentes, l'assamare ne serait pas un principe unique, mais serait un mélange de plusieurs principes en proportions variables. (Gélis.)

Une étude plus complète de l'action de la chaleur sur le sucre a démontré que le caramel renferme trois substances qu'il a été possible d'isoler et d'analyser. Ces corps ont reçu le nom de *caramélane*, *caramélène*, *caraméline*. Ils sont remarquables, surtout les deux derniers, par une altérabilité assez grande ; aussi ne faut-il employer dans leur préparation que les dissolvants neutres.

La caramélane est brune, solide et cassante à la température ordinaire ; elle se ramollit et devient presque liquide vers 100° ; elle est inodore ; sa saveur est d'une amertume très-prononcée ; sa solubilité dans l'eau est très-grande, aussi cette matière est-elle déliquescente ; sa dissolution est d'un beau jaune doré. L'alcool à 84° en dissout une quantité notable ; elle est peu soluble dans l'alcool absolu et insoluble dans l'éther. La dissolution aqueuse de caramélane n'est point précipitée par les sels métalliques neutres ; elle réduit le réactif cupro-potassique et les dissolutions d'or et d'argent. L'acide azotique convertit la caramélane en acide oxalique. La caramélane correspond à la formule $C^{12}H^{9}O^{9}$.

La caramélane est le premier produit qui prend naissance lorsque le sucre est soumis à l'action de la chaleur, et entre pour une quantité considérable dans la composition du caramel ordinaire. Pour obtenir cette substance, il faut faire dissoudre le caramel dans l'alcool. La dissolution de caramel dans l'alcool ne contient que de la caramélane, du sucre indécomposé, et, dans quelques cas, des traces de caramélène. Après s'être débarrassé du sucre par la fermentation, on filtre la liqueur et on la fait évaporer jusqu'à siccité ; puis on reprend le résidu par l'al-

cool qui dissout la caramélane et laisse les traces de caramélène que contenait la première dissolution. Le produit évaporé est de la caramélane pure. Le caramel ordinaire, épuisé par l'alcool à 84°, et entièrement privé de caramélane, laisse un résidu insoluble dans l'alcool; ce résidu, traité par l'eau distillée froide, se dissout en partie : la matière dissoute est la caramélène presque pure. Elle peut être obtenue, soit par l'évaporation de la liqueur jusqu'à siccité, soit au moyen de l'alcool absolu, en la précipitant de sa dissolution concentrée. Dans les deux cas, il est nécessaire de reprendre par l'eau froide la matière obtenue, afin de la séparer d'une petite quantité de caraméline que la première dissolution a presque toujours entraînée.

La caramélène est une substance solide et cassante; sa cassure est brillante; sa couleur est brune, tirant sur le roux. Elle est soluble dans l'eau; sa dissolution est fortement colorée en brun rouge; cette couleur est fort belle et six fois plus intense que celle de la caramélane. La caramélène n'est pas déliquescente; elle est soluble dans l'alcool faible; l'alcool absolu n'en dissout que des traces; l'éther ne la dissout pas. Les acides sulfurique et chlorhydrique décomposent lentement la caramélane à la température ordinaire; cette décomposition est instantanée sous l'influence de la chaleur. L'acide azotique transforme la caramélène en acide oxalique. La dissolution de caramélène réduit le réactif cupropotassique. La caramélène correspond à la formule $C^{36}H^{24}O^{24}$.

Le résidu de caramel insoluble dans l'eau ne contient qu'un seul corps, la caraméline, mêlée à des quantités variables de sucre plus ou moins charbonné; mais cette caraméline peut y exister à différents états isomériques : 1° une modification soluble dans l'eau; 2° une modification insoluble dans l'eau, mais soluble dans d'autres dissolvants; 3° une modification insoluble dans tous les dissolvants ordinaires. La caraméline peut passer de l'un à l'autre état sous les influences les plus faibles, de telle sorte qu'elle se présente avec des propriétés diverses qui peuvent faire croire à la multiplicité des produits. La caraméline soluble donne des dissolutions très-concentrées; elle réduit le réactif cupro-potassique et les dissolutions d'or et d'argent. L'acide azotique la transforme en acide oxalique. La caraméline est représentée par la formule $C^{96}H^{50}O^{50}HO$.

(M. Gelis.)

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LE SUCRE.

ACIDE OXALHYDRIQUE, OXYSACCHARIQUE OU SACCHARIQUE. $C^{6}H^{4}O^{7},HO$.

C^{6}	450,00		34,28
H^{4}	50,00		3,80
O^{7}	700,00		53,33
HO	112,50		8,59
	1312,50		100,00

Lorsqu'on fait chauffer le sucre avec de l'acide azotique, il se forme

un abondant dégagement de vapeurs rutilantes; si l'on arrête l'action de l'acide azotique avant qu'il se produise de l'acide oxalique, on reconnaît que le sucre s'est changé en un acide qui avait d'abord été pris par Scheele pour de l'acide malique, et qui a été étudié par MM. Guérin-Varry, Erdmann, Thaulow, Hesse et Heintz, sous les noms d'*acide oxalhydrique, oxysaccharique* ou *saccharique*. L'acide oxysaccharique prend naissance dans l'action de l'acide azotique sur un grand nombre de corps neutres, tels que le glucose, l'amidon, la gomme, la cellulose, l'alcool, etc.

Propriétés. — L'acide oxysaccharique est incristallisable, incolore, inodore, déliquescent à l'air, très-soluble dans l'eau, dans l'alcool, et peu soluble dans l'éther. Quand on le soumet à l'action d'une température élevée, il se décompose rapidement, et laisse pour résidu un charbon poreux et brillant. Si l'on soumet l'acide saccharique à l'action prolongée de l'acide azotique bouillant, il se transforme en différents produits parmi lesquels on trouve de l'acide oxalique et de l'acide tartrique (Heintz). En le chauffant avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, on le convertit en acide formique.

L'acide oxysaccharique, fondu avec un excès de potasse, se dédouble en oxalate et en acétate de potasse.

La dissolution d'acide oxysaccharique ne précipite ni les sels de chaux, ni les sels de baryte, mais elle trouble les eaux de chaux et de baryte. Elle se colore en brun sous l'influence d'un excès d'alcali, et dissout le fer et le zinc en dégageant de l'hydrogène.

Les sels de peroxyde de fer, additionnés d'acide oxysaccharique, ne sont plus précipités par les alcalis.

Préparation. — On prépare facilement l'acide oxysaccharique, en traitant à chaud 1 partie de sucre de canne par 3 parties d'acide azotique, d'une densité de 1,025; la température du mélange ne doit pas dépasser 50°, afin d'éviter la production de l'acide oxalique. On sature la liqueur par le carbonate de potasse; il se produit de l'oxysaccharate acide de potasse que l'on convertit en oxysaccharate de cadmium. Ce sel, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne l'acide oxysaccharique pur. (M. Heintz.)

OXYSACCHARATES.

L'acide oxysaccharique est monobasique; les oxysaccharates neutres ont pour formule générale : $MO,C^6H^4O^7$.

Oxysaccharate de potasse. $KO,C^6H^4O^7$. — Ce sel est cristallin et très-soluble dans l'eau. On l'obtient en neutralisant l'acide oxysaccharique par le carbonate de potasse.

Bi-oxysaccharate de potasse. $KO,(C^6H^4O^7)^2$. — Le bi-oxysaccharate

de potasse cristallise en aiguilles ou en prismes obliques, à base rhomboïdale. Ce sel est incolore, inodore, peu soluble dans l'eau froide et assez soluble dans l'eau chaude. Pour l'obtenir, on ajoute à l'oxysaccharate neutre de potasse une quantité d'acide égale à celle qu'il contient.

Oxysaccharates de soude. $NaO,C^6H^4O^7$ et $NaO,(C^6H^4O^7)^2$. — Les oxysaccharates de soude sont solubles dans l'eau et incristallisables.

Oxysaccharate d'ammoniaque. $AzH^3,HO,C^6H^4O^7$. — Ce sel est gommeux ; on le prépare en sursaturant l'acide oxysaccharique par l'ammoniaque et en évaporant la liqueur dans le vide.

Bi-oxysaccharate d'ammoniaque. $AzH^3,HO,(C^6H^4O^7)^2$. — Le bi-oxysaccharate d'ammoniaque forme des prismes quadrilatères transparents, peu solubles dans l'eau, qui rougissent le tournesol.

Pour obtenir ce sel, on chauffe une dissolution d'oxysaccharate d'ammoniaque, jusqu'à ce qu'elle ne dégage plus d'ammoniaque, puis on l'abandonne au refroidissement.

Oxysaccharate de baryte. $BaO,C^6H^4O^7$. — Ce sel est blanc, amorphe et peu soluble dans l'eau. On l'obtient en versant du chlorure de baryum dans une dissolution d'oxysaccharate de potasse ou d'ammoniaque.

L'oxysaccharate de baryte se produit aussi lorsqu'on ajoute un excès d'eau de baryte dans une dissolution d'acide oxysaccharique.

Bi-oxysaccharate de baryte. $BaO,(C^6H^4O^7)^2$. — Le bi-oxysaccharate de baryte est gommeux. Pour l'obtenir, on dissout la baryte dans un faible excès d'acide oxysaccharique, et l'on évapore convenablement la liqueur.

Oxysaccharate de chaux. $CaO,C^6H^4O^7$. — Ce sel est blanc, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante qui le dépose par le refroidissement sous la forme de petits cristaux brillants. On le produit en mélangeant des dissolutions d'oxysaccharate de potasse et de chlorure de calcium.

Bi-oxysaccharate de chaux. $CaO,(C^6H^4O^7)^2$. — Le bi-oxysaccharate de chaux cristallise sous la forme de prismes quadrilatères. Ce sel s'obtient en faisant dissoudre l'oxysaccharate de chaux dans l'acide oxysaccharique.

Oxysaccharate de magnésie. $MgO,C^6H^4O^7,3HO$. — Ce sel a l'aspect d'une poudre cristalline de couleur blanche. Il est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, qui le dépose par le refroidissement.

Pour obtenir l'oxysaccharate de magnésie, on dissout à chaud la magnésie dans l'acide oxysaccharique.

Oxysaccharate de protoxyde de fer. $FeO,C^6H^4O^7$. — L'oxysaccharate de protoxyde de fer est gommeux et incristallisable. On l'obtient en attaquant le fer par l'acide oxysaccharique.

Oxysaccharate de peroxyde de fer. $Fe^2O^3,C^6H^4O^7$. — Ce sel se prépare en faisant dissoudre le peroxyde de fer hydraté dans l'acide oxysaccharique.

Oxysaccharate de zinc. $ZnO,C^6H^4O^7,HO$ (à 100°). — L'oxysaccharate de zinc est blanc et peu soluble dans l'eau. Ce sel se prépare en attaquant le zinc par l'acide oxysaccharique. On peut également l'obtenir en précipitant un sel de zinc par l'oxysaccharate de potasse.

Oxysaccharate de cadmium. $CdO,C^6H^4O^7$. — Ce sel est blanc, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante. Il se précipite lorsqu'on mélange les dissolutions de sulfate ou d'azotate de cadmium et d'oxysaccharate neutre de potasse.

Oxysaccharate de plomb. $PbO,C^6H^4O^7$. — L'oxysaccharate de plomb s'obtient difficilement à l'état de pureté. On le produit en précipitant l'oxysaccharate de potasse par l'acétate de plomb, ou bien en attaquant à chaud l'oxyde de plomb par l'acide oxysaccharique.

L'azotate de plomb se combine avec l'oxysaccharate de plomb, et produit un composé qui a pour formule : $PbO,C^6H^4O^7 + PbO,AzO^5$.

Oxysaccharate de bismuth. $Bi^2O^3,C^6H^4O^7$. — Ce sel est blanc, amorphe et insoluble dans l'eau. Il se précipite quand on verse de l'oxysaccharate de potasse dans une dissolution étendue d'azotate de bismuth.

Oxysaccharate de cuivre. $CuO,C^6H^4O^7$. — L'oxysaccharate de cuivre est vert, amorphe et soluble dans l'eau. Ce sel se prépare en attaquant à froid l'oxyde de cuivre hydraté par l'acide oxysaccharique.

Oxysaccharate d'argent. $AgO,C^6H^4O^7$. — Ce sel est le précipité blanc que l'on obtient en mélangeant les dissolutions d'azotate d'argent et d'oxysaccharate de potasse.

L'oxysaccharate d'argent est très-soluble dans l'ammoniaque ; si l'on porte la liqueur à l'ébullition, elle dépose de l'argent métallique.

ACTION DE LA CHAUX ET DE LA POTASSE A UNE HAUTE TEMPÉRATURE SUR LE SUCRE.

Lorsqu'on distille dans une cornue de grès un mélange formé de 1 partie de sucre et de 8 parties de chaux vive, il passe à la distillation de l'acétone et une substance huileuse insoluble dans l'eau, qui a été nommée *métacétone*. (FREMY.)

La production de l'acétone et de la métacétone, dans la réaction de la chaux sur le sucre, est représentée par les deux formules suivantes :

$$(C^{12}H^{11}O^{11})^2 + 6CaO = 6(CaO,CO^2) + 4HO + \underbrace{3(C^6H^6O^2)}_{\text{Acétone.}}.$$

$$(C^{12}H^{11}O^{11})^2 + 6CaO = 6(CaO,CO^2) + 7HO + \underbrace{3(C^6H^5O)}_{\text{Métacétone.}}.$$

MÉTACÉTONE, C^6H^5O.

C^6	450,00		73,18
H^5	62,50		10,20
O	100,00		16,32
	612,50		100,00

La métacétone est incolore, d'une odeur aromatique et comme éthérée; elle est à peine soluble dans l'eau; elle se dissout dans l'alcool et l'éther; son point d'ébullition est à 84°.

Sous les influences oxydantes, et principalement par l'action d'un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, la métacétone se change en acide métacétonique :

$$\underbrace{C^6H^5O}_{\text{Métacétone.}} + O^2 = \underbrace{C^6H^5O^3}_{\text{Acide métacétonique anhydre.}}.$$

ACIDE MÉTACÉTONIQUE. $C^6H^5O^3,HO$.

C^6	450,00		48,64
H^5	62,50		6,75
O^3	300,00		32,43
HO	112,50		12,18
	925,00		100,00

L'acide métacétonique, connu aussi sous les noms d'*acide métacétique* ou *acide propionique*, se présente sous l'aspect de lamelles cristallines lorsqu'il est entièrement privé d'eau; son odeur est piquante et caractéristique; quand on le chauffe, il entre d'abord en fusion, puis commence à bouillir vers 140°; il est soluble dans l'eau.

Les métacétonates ont pour formule générale : $MO,C^6H^5O^3$; ils sont solubles dans l'eau et presque tous cristallisables. Quand on les traite par l'acide sulfurique, ils dégagent une forte odeur d'acide métacétonique.

Certains métacétonates tournoient sur l'eau au moment de se dissoudre.

Chauffés avec de l'acide arsénieux, les métacétonates répandent une odeur de cacodyle.

PRÉPARATION. — En chauffant un mélange formé de 3 parties de potasse et de 1 partie de sucre, il se produit de l'acétate, du formiate et du métacétonate de potasse; en traitant le produit de la réaction par l'acide sulfurique, il se dégage un mélange d'acides acétique, formique et métacétonique. On décompose l'acide formique au moyen de l'oxyde de mercure, qui le convertit en acide carbonique; on sature les deux acides acétique et métacétonique par le carbonate de soude; il se forme de l'acétate de soude qui cristallise facilement, tandis que le métacétonate de soude reste dans les eaux mères : ce dernier sel, décomposé par l'acide sulfurique, donne l'acide métacétonique pur.

(M. GOTTLIEB.)

L'acide métacétonique se forme encore dans beaucoup de circonstances, et notamment :

1° Par l'action des ferments sur la glycérine;

2° Par la fermentation de l'acide tartrique;

3° Par l'action de la potasse sur l'éther cyanhydrique.

Enfin on le retrouve parmi les produits d'oxydation de l'albumine, de la fibrine et de la caséine, et parmi les produits de l'action de l'acide azotique sur l'acide oléique.

Le son dont se servent les tanneurs contenant une quantité notable d'acide métacétonique, pourrait servir à la préparation de ce corps. Il suffit de faire une bouillie avec 2 kilogrammes de son et 10 à 15 litres d'eau chauffée à 50° ou 60°, et d'ajouter à ce mélange 250 grammes de rognures de peau et une certaine quantité de craie pulvérisée. Ce mélange est abandonné à lui-même dans un endroit chaud. La fermentation s'établit bientôt; au bout de quelques jours, elle est terminée, et la masse boursouflée est complétement affaissée. La masse, jetée sur un filtre, est épuisée par l'eau chaude : le métacétonate de chaux ainsi obtenu est transformé en métacétonate de soude qu'on décompose par l'acide sulfurique. L'acide métacétonique mis en liberté renferme des traces d'acide acétique qu'il est facile d'enlever en le rectifiant sur une petite quantité de potasse qui retient l'acide acétique et laisse distiller l'acide métacétonique complétement pur. (M. KELLER.)

Métacétonate de potasse. $KO,C^6H^5O^3$. — Ce sel forme des cristaux d'un éclat nacré, gras au toucher, déliquescents à l'air et très-solubles dans l'eau.

Métacétonate de soude. $NaO,C^6H^5O^3$. — Le métacétonate de soude se dissout avec une grande facilité dans l'eau; il est même incristallisable. Il forme avec l'acétate de soude une combinaison qui se présente sous la forme d'aiguilles brillantes, très-solubles dans l'eau; ce sel a pour formule $NaO,C^4H^3O^3,NaO,C^6H^5O^3$. M. GOTTLIEB.

Métacétonate d'ammoniaque. $AzH^3,HO,C^6H^5O^3$. — Ce sel, sous l'in-

fluence de l'acide phosphorique anhydre, est transformé en métacétonitrile.

Métacétonate de baryte. $BaO,C^6H^5O^3$. — Le métacétonate de baryte est très-soluble dans l'eau. Par l'évaporation spontanée de sa dissolution aqueuse, on l'obtient en très beaux prismes, bien réguliers. Ce sel, desséché au-dessus de l'acide sulfurique, retient encore un équivalent d'eau qu'il ne perd qu'à 100°. (M. WRIGHTSON.)

Les cristaux de ce sel tournoient sur l'eau avant de se dissoudre.

Métacétonate de chaux. $CaO,C^6H^5O^3$. — Le métacétonate de chaux se présente sous la forme de très-beaux prismes allongés, fasciculés. Ce sel se conserve à l'air sans se modifier. Même après avoir été desséché au-dessus de l'acide sulfurique, il retient un équivalent d'eau de cristallisation qu'il perd seulement à 100°. (M. WRIGHTSON.)

Métacétonate de cuivre. $CuO,C^6H^5O^3$. — Ce sel est très-soluble dans l'alcool, mais il l'est moins dans l'eau; il cristallise en octaèdres très réguliers de couleur verte. Desséché au-dessus de l'acide sulfurique, il conserve un équivalent d'eau qu'il perd seulement à 100°. (WRIGHTSON.)

Exposé dans un courant d'air sec chauffé à 100°, il se décompose; une partie de l'acide métacétonique est volatilisée, ainsi que toute son eau de cristallisation. Au rouge sombre, il est détruit complétement; on retrouve dans les produits de la distillation de l'acide carbonique, un carbure d'hydrogène et un liquide odorant formé d'acide métacétique et d'un corps huileux insoluble dans l'eau. Un mélange de charbon et de cuivre constitue le résidu.

Métacétonate de plomb. $PbO,C^6H^5O^3$. — Le métacétonate de plomb ne peut pas être obtenu sous une forme cristallisée; sa dissolution a une saveur douceâtre; par l'évaporation, elle abandonne une masse blanchâtre de métacétonate de plomb. Lorsqu'on évapore jusqu'à siccité, on obtient une masse d'apparence gommeuse. (FRANKLAND et KOLBE.)

Métacétonate d'argent. $AgO,C^6H^5O^3$. — Ce sel forme de petites aiguilles brillantes, qui noircissent peu à peu sous l'influence de la lumière.

Le métacétonate d'argent est assez soluble dans l'eau; lorsqu'on le chauffe, il entre en fusion, puis se décompose sans bruit.

Pour obtenir du métacétonate d'argent, on verse de l'azotate d'argent dans une dissolution de métacétonate de soude; le précipité qui se forme est redissous dans l'eau bouillante; il cristallise par le refroidissement.

Une dissolution contenant à la fois de l'azotate d'argent, du métacétonate et de l'acétate de soude, portée à l'ébullition, puis filtrée, laisse déposer par le refroidissement des aiguilles brillantes qui correspondent à la formule $AgO,C^4H^3O^3 + AgO,C^6H^5O^3$.

Ce sel peut être desséché à une température de 100° sans être altéré; une chaleur plus forte ne détermine pas la fusion de ces cristaux; l'eau en dissout une quantité très-faible : cette dissolution, soumise à l'ébullition, finit par noircir, ce qui est dû à la réduction de l'argent.

Métacétamide. Métacétonitrile. — L'éther métacétonique se change, au contact de l'ammoniaque liquide, en *métacétamide*, $C^6H^7AzO^2$. La *métacétamide*, par l'action de l'acide phosphorique anhydre, forme le *métacétonitrile*, C^6H^5Az, qui a tous les caractères de l'éther cyanhydrique de l'alcool. L'équation suivante rend compte de la réaction :

$$C^6H^7AzO^2 = C^6H^5Az + 2HO.$$

(MM. Dumas, Malaguti et Leblanc ; MM. Frankland et Kolbe.

Métacétonone (acétone métacétonique, propione). — La métacétonone s'obtient par la distillation sèche du métacétonate de baryte. La métacétonone pure se présente sous la forme d'un liquide incolore ou légèrement ambré, moins dense que l'eau, insoluble dans ce liquide, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther, et brûlant avec une flamme bleue pâle : elle a pour formule $C^{10}H^{10}O^2$.

Mise en contact avec les bisulfites alcalins, elle se combine avec eux en formant un corps cristallisé en paillettes nacrées.

FABRICATION DU SUCRE.

La betterave et la canne à sucre (*Arundo saccharifera*) sont les deux végétaux qui fournissent la presque totalité du sucre cristallisable nécessaire à la consommation.

On se fera une idée de l'importance de la fabrication du sucre, à l'inspection des tableaux suivants que nous empruntons au *Traité de chimie* de M. Payen :

Production annuelle.

	Millions de kilogr.
Bengale, Chine, Siam	100
Colonies anglaises	220
Colonies espagnoles	325
Colonies hollandaises	80
Colonies suédoises et danoises	10
Colonies françaises 110,0	261,5
France 151,5	
Belgique	6
Brésil	175
États-Unis	210
Allemagne	152
Russie	35
	1,574,5

Si l'on ajoute la quantité produite et consommée dans l'Inde et d'autres contrées non comprises ici, on reconnaît que la production totale du sucre dans le monde dépasse 2 milliards 500 kilogrammes.

En tenant compte des augmentations récentes dans la production du sucre de betterave et de canne, on peut évaluer approximativement la quantité totale annuelle du sucre provenant des diverses origines dans le monde entier aux chiffres suivants :

Sucre de canne	1,950,000,000
Sucre de betterave	480,000,000
Sucre de palmier	100,000,000
Sucre d'érable	20,247,000
	2,550,247,000

Consommation du sucre en Europe.

	Millions d'habitants.	Millions de kilogr.	Kilogr. par tête.
Angleterre	17,923	298	15,5
Écosse	2,870	43	15
Îles de la Manche	0,143	2	14
Irlande	6,516	20	3
Belgique	5,200	21	4
Hollande	3,000	24	8
France	36,000	180	5
Espagne	15,000	45,5	3
Suisse	2,500	7,5	3
Portugal	3,500	8,11	
Danemark	2,517	6	2,5
Pologne et divers	8,000	20	
Zollverein, Prusse, etc.	36,000	140	3,8
Suède et Norvége	4,000	6	1,5
Italie	19,900	19	1
Autriche	39,000	49	1,25
Russie	60,000	50	0,83
	261,169	939,11	3,59

Ce dernier tableau démontre que la consommation du sucre doit s'accroître considérablement ; car la moyenne par individu, qui, dans quelques contrées, s'élève à 15 kilogrammes, descend au-dessous de 1 kilogramme dans d'autres pays, et ne représente pour la consommation générale dans toute l'Europe que $3^{kil},59$ par individu. Ainsi, la consommation devrait être triplée en France et quadruplée dans toute l'Europe pour atteindre le taux actuel de la consommation en Angleterre et en Écosse : et ce ne serait pas la limite, car dans ces dernières contrées on estime au double la consommation qui pourra résulter de la réduction des droits de 90 francs à 25 francs.

FABRICATION DU SUCRE DE BETTERAVE.

Toutes les racines de betteraves contiennent du sucre; mais généralement, et surtout en France, on ne l'extrait que de la *betterave blanche* dite *de Silésie*, variété *à collet rose* (*fig.* 1). C'est celle qui donne le jus le plus pur et le plus dense, et qui se travaille le plus facilement. La densité de ce jus est ordinairement de 4° à 5° (aréomètre Baumé).

Fig. 1.

La *betterave à jus rouge* n'est pas employée à cause de sa coloration.

La *betterave disette* est énorme, mais son jus est très-aqueux et d'un travail difficile.

La culture de la betterave exige une terre ameublie par des labours et des hersages réitérés : cette culture ne doit pas suivre immédiatement une fumure abondante; pour avoir procédé ainsi en 1812, à Versailles et à Rambouillet, les cristallisoirs contenaient des quantités considérables d'azotate de potasse, de soude et d'ammoniaque, qui rendaient l'extraction du sucre très-difficile. Des irrigations trop abondantes qui submergeraient le collet de la betterave, pourraient amener la pourriture de cette plante. Un hectare de terre produit environ 40,000 kilogrammes de racines.

La betterave récoltée exige de grands soins pour sa conservation : elle est très-impressionnable aux froissements qu'elle a pu éprouver pendant la récolte, et une altération partielle ne tarde pas à gagner la masse en y causant les plus grands préjudices. Les meilleurs moyens de conservation sont des fosses (*silos*) recouvertes de terre, disposées de manière à faciliter l'écoulement des eaux, ou des magasins couverts : dans l'un et l'autre cas, il faut ménager des moyens d'aérage, pour prévenir toute disposition à la fermentation.

On a proposé de conserver la betterave en la desséchant M. Schutzenbach). Ce procédé ne paraît être applicable que dans les pays où la température est encore assez élevée, à l'époque de la récolte, pour que la betterave puisse être desséchée par sa seule exposition au soleil. Jusqu'à présent il ne paraît pas que ce mode de conservation ait été employé avec succès. Indépendamment de la difficulté que l'on éprouve à lessiver les tranches de betteraves sèches, qui se gonflent beaucoup par l'action de l'eau, la fermentation lactique doit se manifester fréquemment dans les masses mal desséchées ou qui ont attiré l'humidité de l'air.

Si l'on coupe la betterave par un plan perpendiculaire à son axe, on remarque qu'elle est formée de zones concentriques : à l'extérieur, on rencontre d'abord le tissu épidermique formé de quatre à six couches de cellules, et composé, comme dans toutes les plantes, de matière cellulosique agrégée fortement, injectée de silice et de substance azotée. Immédiatement au-dessous vient le tissu herbacé qui le premier se colore en vert au contact de la lumière et renferme, outre la substance colorante, une huile essentielle et plusieurs principes propres de la betterave; enfin, on voit des couches d'un tissu cellulaire et vasculaire alternant jusqu'au centre.

Le tissu cellulaire particulier, à petites cellules cylindroïdes, entourant les vaisseaux, forme les zones les plus blanches : c'est le plus volumineux dans les bonnes variétés et celui qui contient la plus grande quantité de sucre. (M. PAYEN.)

La betterave bien saine ne paraît contenir que du sucre cristallisable (PELOUZE et PÉLIGOT). Toutefois, dans des circonstances mal déterminées, la betterave renferme de petites quantités de sucre incristallisable (BRACONNOT et DUBRUNFAUT). Les soins du fabricant doivent tendre à obtenir la plus grande partie du sucre cristallisable de la betterave, qui s'élève à environ de 8 à 10 pour 100. La perte qu'il éprouve est due à l'altération du sucre pendant l'évaporation du jus.

Outre le sucre, la betterave contient de l'albumine, de la pectose, de l'acide pectique, une matière mucilagineuse, du ligneux, du phosphate de magnésie, de l'oxalate de potasse, du malate de potasse, du phosphate de chaux, de l'oxalate de chaux, des acides gras, du chlorure de potassium, du sulfate de potasse, de l'azotate de potasse, du peroxyde de fer, une matière animale soluble, une matière colorante, des sels ammoniacaux. (BRACONNOT.)

On a reconnu que les betteraves mûres contiennent, sous le même poids, beaucoup plus de sucre que les betteraves dont la croissance n'est pas encore finie. (MM. BARRESWIL et MICHELOT.)

Une betterave de bonne qualité renferme de 10 à 12 pour 100 de sucre; on n'en retire en grand que 5 à 6 pour 100, et rarement 7. On voit donc que cette fabrication peut recevoir encore d'importantes améliorations.

Pour déterminer la proportion de sucre contenue dans une betterave, on dessèche la pulpe et on la traite par l'alcool à 83 centièmes. L'alcool dissout complétement le sucre. Cet alcool est placé sous une cloche dont l'atmosphère est desséchée par la chaux; l'alcool devient anhydre et détermine bientôt la précipitation du sucre dont on peut apprécier la proportion. M. PÉLIGOT.)

Nous donnerons ici la composition chimique de la betterave :

Eau		83,5
Sucre		10,5
Matières cellulosiques		0,8
Albumine, caséine et autres matières neutres azotées	1,5	
Acide malique, substance gommeuse ; matières azotées ; matières grasses, aromatiques et colorantes ; huile essentielle, chlorophylle, malamide ; oxalate et phosphate de chaux ; phosphate de magnésie ; chlorhydrate d'ammoniaque ; silicate, azotate, sulfate et oxalate de potasse ; oxalate de soude ; chlorure de sodium et de potassium ; pectates et pectinates de chaux, de potasse et de soude ; soufre, silice, oxyde de fer, etc.	3,7	5,2
		100,0

(M. PAYEN.)

Les betteraves, retirées des silos ou des magasins, sont privées de leur collet et de leurs spongioles ; on les passe ensuite au *débourbeur* qui est formé de douves espacées de 3 à 4 centimètres, plongeant en partie dans une cuve remplie d'eau. Le cylindre est incliné de manière que, par le mouvement de rotation qu'on lui communique, les betteraves puissent le parcourir en entier en abandonnant la terre dont elles sont imprégnées.

Les betteraves, nettoyées, sont soumises au râpage au moyen d'une râpe ou cylindre armé de scies. La pulpe qui en résulte, est soumise à l'action de presses hydrauliques ; après avoir été pressée, elle contient encore 15 à 20 pour 100 de jus. Comme le jus de betterave fermente facilement, le pressage doit être fait avec autant de rapidité que possible.

L'extraction du jus par un lavage méthodique a été souvent essayée et n'a pas donné de bons résultats. Ce procédé présente l'inconvénient grave d'introduire dans le jus une nouvelle quantité d'eau et de rendre par conséquent l'évaporation du jus plus longue.

Le traitement du jus comprend six opérations différentes, qui sont : la *défécation*, — *première filtration sur le noir en grains*, — *première évaporation*, — *deuxième filtration sur le noir*, — *cuite*, — *cristallisation*.

La défécation a pour but d'enlever les acides, l'albumine et la matière visqueuse, qui empêchent la cristallisation et altèrent le sucre.

Les chaudières à déféquer sont formées par une partie cylindrique terminée par une portion de sphère ; elles ont un double fond de cuivre dans lequel on fait arriver de la vapeur à haute pression.

Le jus est amené rapidement à la température de 60°. On y ajoute alors environ 50 grammes de chaux par hectolitre de jus ; la chaux doit être éteinte et mise en bouillie. On porte la liqueur à ébullition : il se produit une écume qui se rassemble sous la forme d'un chapeau plus ou moins consistant à la surface du liquide ; une autre partie du précipité

gagne le fond du liquide. La chaux, en réagissant sur les sels ammoniacaux, dégage de l'ammoniaque. On laisse déposer la liqueur et on la jette sur des filtres à noir. Cette opération se fait toujours sur un *filtre Dumont* (*fig.* 2), ou filtre au noir en grains, qui se compose d'une boîte de fonte A pouvant contenir jusqu'à 4000 kilogrammes de noir et portant un faux fond *bb* percé de trous. On met sur ce faux fond une toile humide, et l'on remplit le filtre de noir en grains bien tassé ; on place dessus une toile recouverte d'une plaque percée *cc*. On fait arriver le jus à l'aide d'un robinet *r* à flotteur *f*. En sortant du filtre, par le robinet *r'*, ce jus est limpide, presque décoloré et dépouillé en grande partie de la chaux qu'il contenait. L'air qui se trouve interposé dans la masse du noir peut sortir par un tube *gg* qui part du double fond et se dirige jusqu'au bout du cylindre. Un trou d'homme *h*, placé au-dessous du double fond, permet de nettoyer l'appareil. Ce filtre a rendu d'immenses services à la fabrication du sucre de betterave. On soumet le jus filtré et décoloré à une première évaporation. Cette opération se faisait autrefois à feu nu. On altérait, dans ce cas, une grande proportion de sucre. On a fait pendant longtemps l'évaporation avec de la vapeur non comprimée ; l'évaporation était par conséquent lente et le sucre se transformait en grande partie en glucose ; on emploie maintenant la vapeur à haute pression. L'évaporation se fait ordinairement à l'air libre dans des chau-

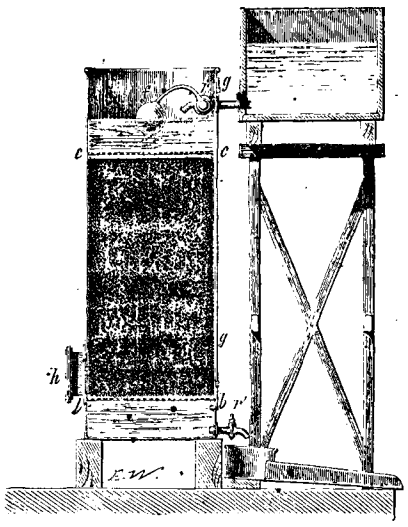


Fig. 2.

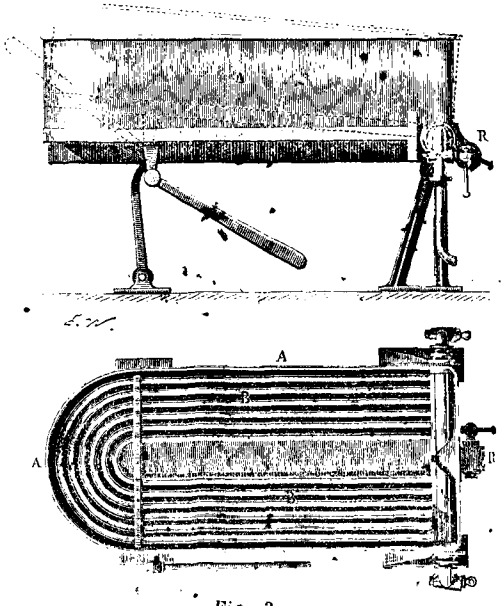


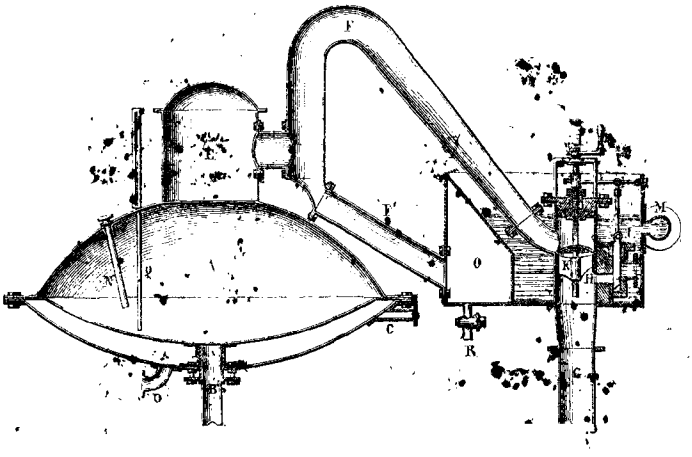
Fig. 3.

dières AA (*fig.* 3) dont l'invention est dûe à M. Pecqueur. La vapeur à haute pression circule dans des tubes courbés en fer à cheval BB placés au fond des chaudières. Ces chaudières oblongues peuvent basculer sur l'une de leurs extrémités, et prendre la position indiquée par les lignes ponctuées, ce qui permet de faire écouler complétement le sirop par le robinet R. Dans quelques cas, on fait intervenir l'action du vide pour hâter l'évaporation.

Lorsque le jus est évaporé, on le fait passer une seconde fois sur le filtre Dumont pour le décolorer de nouveau et le débarrasser des matières qui se sont déposées pendant l'évaporation, et l'on procède à la seconde évaporation ou à la *cuite*.

La cuite s'exécute à l'air libre, ou mieux au moyen du vide qui est produit par une pompe aspirante ou par la condensation de la vapeur qui traverse des cylindres réfrigérants. Ces cylindres sont rafraîchis ordinairement avec du jus qui s'échauffe ainsi et éprouve une première évaporation.

Howard est le premier qui ait construit un appareil destiné à cuire les sirops dans le vide. Il se compose : 1° d'une chaudière de cuite A (*fig* 4), formée de deux calottes de cuivre rouge fortement boulonnées, et garnie



d'un double fond dans lequel la vapeur arrive par le tuyau C; ce double fond porte aussi un tuyau de retour d'eau D, sur lequel est fixé le robinet d'air; 2° d'une chambre E, où se réunissent les vapeurs qu'émet le sirop pendant sa cuisson; 3° d'une chambre de condensation G, à laquelle aboutit un tuyau en communication avec une pompe à air destinée à maintenir le vide dans l'appareil; 4° d'un tuyau F, qui conduit les vapeurs de la chaudière dans la chambre G, où l'eau froide arrive par l'ouverture H, lorsque par le mouvement de la manivelle à vis I, on a soulevé la soupape K et le piston L; 5° d'un tuyau F', destiné à conduire

le liquide entraîné par les vapeurs dans la capacité O, d'où l'on peut l'extraire par le robinet R. On voit en M le tuyau d'alimentation d'eau froide ; en N un petit tube qui permet de prendre du sirop d'épreuve dans la chaudière, sans établir la communication entre elle et l'air extérieur ; en Q un thermomètre qui indique la température du sirop. Dans cet appareil, il existe ordinairement une différence de 9° à 12° entre la température de l'eau de condensation et celle du sirop. La pression intérieure est toujours comprise entre 0m,50 et 0m,55 de mercure, ce qui est indiqué par un manomètre en communication avec le tuyau F. La pompe à air exige un travail de 2 chevaux-vapeur pour une cuisson de 12 000 kilogrammes de sucre brut par jour, ou par fabrication de 100 pains par heure, ou de 6 à 700 kilogr. de sucre blanc, et pour une condensation de 500 kilogr. de vapeur par heure. Le volume d'eau froide employé est à peu près de 10 à 11 mètres cubes par heure, l'eau de condensation étant à 30°.

L'appareil d'Howard est généralement employé et a servi de point de départ à ceux de MM. Roth, Pelletan, Degrand, Derosne et Cail, Bramé, Chevalier, etc.

Nous décrirons l'appareil de Roth, qui ne diffère du précédent que parce que le vide est produit dans la chaudière de cuite par la condensation instantanée et continuelle de la vapeur qui s'échappe du sirop.

Cet appareil se compose d'une chaudière de cuivre A (*fig.* 5), où se fait

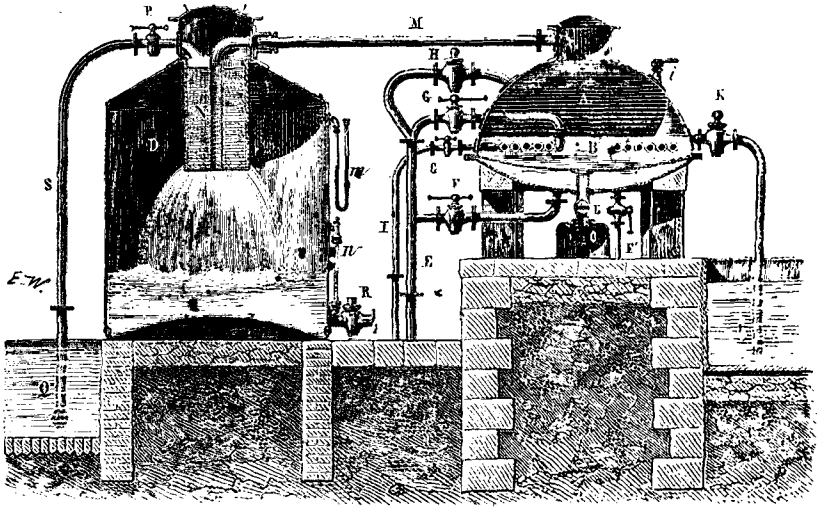


Fig. 5.

la cuite, avec double fond du même métal ; la vapeur est amenée dans le double fond par un tuyau F ; G est un second tuyau conduisant la vapeur dans le serpentin de cuivre B, qui plonge au milieu du sirop ; enfin, un troisième tuyau H amène la vapeur dans le corps de la chaudière et sert

à faire le vide au commencement de l'opération. Un robinet *i* est destiné à laisser échapper l'air contenu dans l'appareil lorsqu'on fait le vide à l'aide de la vapeur, et à le laisser rentrer quand on veut vider le sirop. L'eau qui résulte de la condensation de la vapeur dans le double fond, peut s'écouler par le tuyau F'; celle qui provient de la vapeur d'eau condensée dans le serpentin s'échappe par le tube I. Le sirop est contenu dans un réservoir *v*, d'où il est aspiré par le tuyau K, dans la chaudière de cuite. Le tuyau L est destiné à l'écoulement du sirop cuit. Un grand refrigérant de tôle D est mis en communication par le tube M avec la chaudière de cuite. Un courant continu d'eau froide arrive du réservoir Q, à l'aide du tube S; dans ce condenseur, on trouve des diaphragmes N destinés à multiplier les points de contact entre l'eau froide et la vapeur arrivant de la chaudière de cuite. Le condenseur est, en outre, muni d'un manomètre *m*, d'un niveau d'eau *n*, et d'un robinet de vidange R. La cuite dure de quatorze à seize minutes dans l'appareil de Roth, la température de l'ébullition étant de 75° à 80°. Une chaudière de 2 mètres de diamètre peut cuire 12,000 kilogrammes de sucre par heure.

On s'assure de la cuite en prenant sur une écumoire une goutte de sirop, en la comprimant entre le pouce et l'index et en écartant vivement les deux doigts; le sirop refroidi forme une espèce de filet : on juge du point de cuisson à la longueur de ce filet et au crochet qu'il forme au point où il se rompt. Ces caractères, appelés *preuve au filet*, indiquent que la cuisson est à son terme. On reconnaît plus généralement le degré de la cuite en soufflant vivement sur une écumoire qu'on vient de plonger dans le sirop : si le sirop est suffisamment cuit, l'air froid en détache un grand nombre de bulles persistantes qui se concrètent sous forme de plumes; de là l'expression de *preuve au soufflé, preuve à la plume.*

Lorsque le sirop est cuit, on le verse dans une chaudière appelée *rafraîchissoir*, où la cristallisation se manifeste, avec l'abaissement de la température, par une croûte qui apparaît à la surface du sirop; on la brise pour la répartir dans tout le liquide et déterminer une cristallisation générale et uniforme.

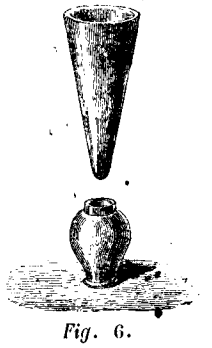


Fig. 6.

Lorsque le sirop a perdu sa transparence par suite de la formation des cristaux, lorsqu'il est près de *grener*, on le verse dans de grands moules coniques de terre (*fig.* 6) ou bien de tôle galvanisée, de cuivre étamé ou peint.

Après plusieurs jours, lorsque la cristallisation est opérée, on pose la forme sur un pot ou mieux au-dessus de rigoles métalliques (*fig.* 7); on enlève le tampon pour laisser égoutter le sirop qui n'a pas cristallisé, et, lorsque l'écoulement a cessé, on enlève le sucre pour le livrer au raffineur sous le nom de *sucre brut.*

Mais depuis quelques années on abandonne les formes comme incommodes et dispendieuses. Dans ce cas, dès que les sirops sont cuits à 43°, on les reçoit dans une immense bassine à double fond, et l'on en élève la température à 78° ou 80°. On les agite de temps en temps pour avoir une

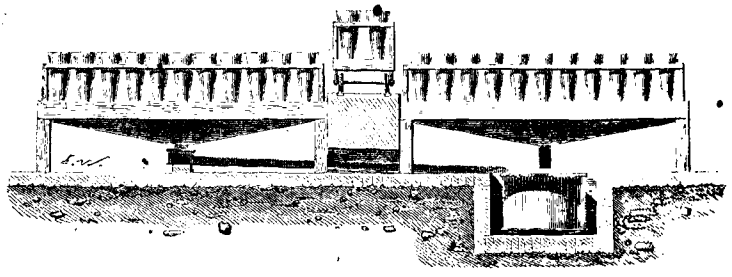


Fig. 7.

cristallisation grenue, et après dix-huit ou vingt-quatre heures, lorsque tout est pris en masse, on porte le sucre dans des caisses de tôle galvanisée de 1 mètre de haut sur 1 mètre de large et 2 mètres de long; leur fond est fermé par une toile métallique; l'égouttage s'effectue ainsi avec rapidité.

Le sirop écoulé contient encore du sucre cristallisable ; mais l'évaporation qu'il doit subir demande les plus grandes précautions. Le sirop épuisé autant que possible par plusieurs recuites et cristallisations successives, ramené à la densité de 35°, est livré sous le nom de *mélasse* aux distillateurs.

Lorsqu'on veut obtenir un sucre d'une plus grande blancheur, on lui fait subir, avant de le livrer aux raffineries, l'opération du *clairçage*, qui consiste à laver le sucre avec des sirops assez denses pour ne dissoudre que les corps étrangers, sans toucher au sucre même d'une manière sensible.

On divise la base du pain de sucre en la grattant ; on l'arrose avec de la *clairce*, c'est-à-dire avec du sirop marquant 33°. On réitère cette opération suivant le degré de blancheur qu'on veut obtenir, et après le temps suffisant pour l'égouttage, on obtient un sucre plus blanc et plus sec que toute espèce de sucre brut.

Divers moyens ont été tentés pour débarrasser le sucre de betterave, après sa défécation, de la chaux qu'il contient. On a successivement essayé l'alun, le sulfate d'alumine, l'oxalate d'alumine, l'acide pectique, les acides stéarique et oléique, et plusieurs autres réactifs dont les combinaisons avec la chaux sont insolubles. Tous ces procédés ont été abandonnés : il n'est pas d'ailleurs démontré que la chaux, dans les conditions habituelles de la fabrication, soit une cause d'altération du sucre. On a tout lieu de croire, au contraire, qu'elle prévient les causes de destruction du sucre en saturant les acides qui pourraient se former dans le cours du travail. Une dissolution de sucrate de chaux abandonnée à elle-

même pendant dix ans a donné un sucre blanc, très dur, et d'une cuite facile. (M. KUHLMANN.)

M. Rousseau, se basant sur l'observation précédente, a indiqué un procédé qui consiste à convertir le sucre du jus de betterave en saccharate de chaux. On opère de la manière suivante : La défécation s'effectue comme à l'ordinaire, si ce n'est qu'on emploie une quantité de chaux à peu près sextuple de la dose habituelle ; en effet, on ajoute, par hectolitre de jus, $2^{kil},500$ de chaux délayée dans 13 à 14 litres d'eau; on élève la température jusqu'à + 95°. Cette grande quantité de chaux a pour but, non-seulement de coaguler et de rendre insolubles les substances étrangères au sucre, mais encore de former avec celui-ci un saccharate qui résiste mieux aux causes d'altération et donne moins de déchet pendant le travail. Il se forme des écumes verdâtres et le jus s'éclaircit. On le décante : il est limpide et jaunâtre. On le fait alors passer (*fig.* 8)

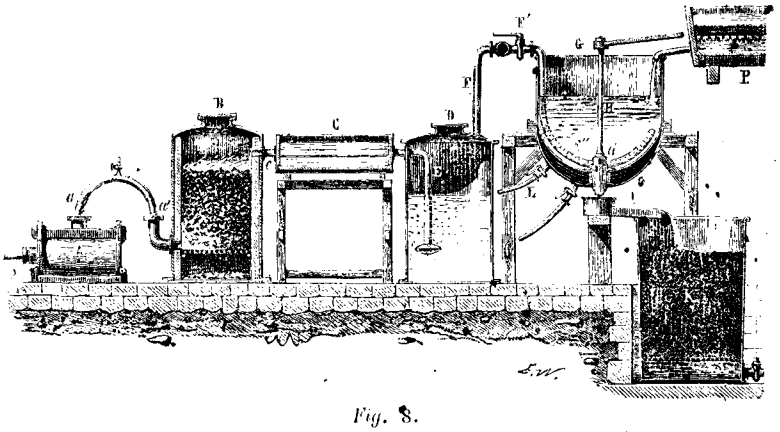


Fig. 8.

dans une seconde chaudière à déféquer, semblable à la première G, et dans laquelle arrive un courant d'acide carbonique destiné à décomposer le saccharate de chaux et à mettre le sucre en liberté. L'acide carbonique est produit dans un four clos, de tôle doublée de maçonnerie B, chargé de charbon de bois et de coke. Une pompe foulante horizontale, A, mue par une petite machine à vapeur horizontale à haute pression, lance continuellement de l'air dans l'intérieur du four par le tube *aa*. L'acide carbonique, l'oxygène et l'azote qui résultent de cette combustion, passent d'abord dans un réfrigérant C, et ensuite arrivent par le tube E, terminé en pomme d'arrosoir, dans un appareil laveur D, où ils déposent les cendres qu'ils entraînent ; ils en sortent par le tuyau F, garni d'un robinet F', qui se recourbe pour plonger dans la chaudière de défécation G ; la partie inférieure du tuyau F'' est entaillée de petits traits de scie par lesquels le gaz carbonique impur pénètre dans le jus sucré. Comme celui-ci est visqueux, il se produit une mousse fort abondante dont on empêche le débordement par l'addition

d'un corps gras. Cette mousse s'affaiblit à mesure que la décomposition avance, et elle cesse de se produire dès que la saturation de la chaux par l'acide carbonique est achevée. Comme alors toute viscosité a disparu, on porte le liquide sucré à l'ébullition au moyen d'un jet de vapeur L dans le double fond; l'excès d'acide carbonique se dégage; le liquide trouble est ensuite dirigé, au moyen du robinet D à longue tige H, dans une rigole inférieure I, qui le conduit dans le vase K, rempli de noir en grains. Le carbonate de chaux qu'il entraîne en suspension, n'entrave point la filtration, parce qu'il est en particules grenues. A partir de ce moment, le sucre est traité par les procédés ordinaires.

Plus récemment, M. Rousseau a publié un nouveau moyen de purifier le sucre de betterave.

Il existe dans le suc de la betterave deux espèces de substances organiques qui s'opposent surtout à l'extraction du sucre.

La première appartient au groupe des matières albuminoïdes et caséeuses; elle subit toutes les modifications que les réactifs exercent sur les dissolutions d'albumine et de caséine. Les sels de chaux et la chaux la coagulent; mais les jus sucrés ainsi traités restent toujours alcalins après l'action de l'acide carbonique, et il en résulte une altération ultérieure des sirops, qui se fait surtout sentir dans les derniers produits de la fabrication du sucre.

La seconde matière est une substance incolore, pendant qu'elle est renfermée dans les cellules du végétal, mais très avide d'oxygène, se colorant rapidement sous l'influence de l'air, se modifiant très vite par l'action des agents d'oxydation, au point d'être en totalité transformée en cette substance brune bien connue qui prend naissance quand on évapore les sucs végétaux. Il fallait donc trouver : 1° une substance peu soluble, pouvant coaguler toutes les matières albuminoïdes, sans action fâcheuse ni sur le sucre ni sur la santé, pouvant être retirée facilement du sucre, et enfin d'un prix peu élevé; 2° une autre substance d'un pouvoir oxydant limité qui pût, par son action, ou bien détruire la matière colorable, ou la transformer en matière brune et l'absorber ensuite, réunir aux qualités d'innocuité l'action absorbante du corps précédent, le bas prix, et enfin le pouvoir d'être régénérée indéfiniment. Le sulfate de chaux naturel ou artificiel (le plâtre cru ou cuit) est le corps qui présente les meilleures conditions pour remplir le rôle de la première substance. Avec quelques millièmes de sulfate de chaux, l'opération de la défécation s'effectue très simplement. Dès que le jus sucré a été chauffé, toutes les matières coagulées se réunissent en écume compacte. Le jus peut alors être très facilement soutiré, dans un état de limpidité convenable. Le jus clair ainsi dépouillé est agité avec le peroxyde de fer. Après la séparation de l'oxyde, il ne reste plus qu'à évaporer l'eau, c'est-à-dire à cuire. Le peroxyde de fer hydraté doit être à l'état de pâte consistante : 1 litre pesant 1,145 environ contient de 70 à 80 pour 100 d'eau. La quantité qui doit être employée varie en raison de

la nature de la betterave, de son espèce, de son état de conservation; elle ne dépasse dans aucun cas 8 à 10 pour 100 de jus, ce qui revient à 2 pour 100 de matière solide, le reste étant de l'eau. Son prix est aujourd'hui de beaucoup inférieur à celui du noir animal, car il est de 5 à 6 fr. les 100 kilogrammes.

Le peroxyde de fer qui a réagi sur la matière colorante peut être revivifié aisément.

FABRICATION DU SUCRE DE CANNE.

La canne de la Martinique est formée de :

Eau	72,1
Sucre	18,0
Matières ligneuses	9,9
	100,0

La canne à sucre (*fig.* 9) contient donc 10 pour 100 de ligneux et 90 pour 100 de jus.

D'après les nouvelles recherches de M. Casaceca, la canne créole de Cuba contient :

Eau	77,8
Sucre et autres matières solubles	16,2
Matières ligneuses	6,0
	100,0

Fig. 9.

Suivant le même chimiste, il existe toujours, dans la canne propre à être passée au moulin, un rapport constant entre le ligneux et le sucre, et le seul corps variable est l'eau; d'où l'on peut conclure que, dans une quantité donnée de canne parfaitement sèche, il existe une proportion de sucre invariable. Cette observation importante ne s'applique qu'à une même espèce de canne à sucre.

Les procédés d'extraction sont très défectueux, et ne donnent environ que la moitié du sucre contenu dans la canne.

Cette perte énorme tient à trois causes : 1° à l'insuffisance des procédés de pressage au moyen desquels on n'extrait souvent que la moitié du jus de la canne ; 2° à la lenteur des opérations qui permet aux fermentations visqueuse et acide de se produire dans le jus ; 3° au mauvais emploi des mélasses qui ne sont jamais recuites et qui retiennent beaucoup de sucre.

Pour extraire le jus de la canne, on faisait passer autrefois successivement les cannes entre des cylindres verticaux (*fig.* 10). Aux cylindres

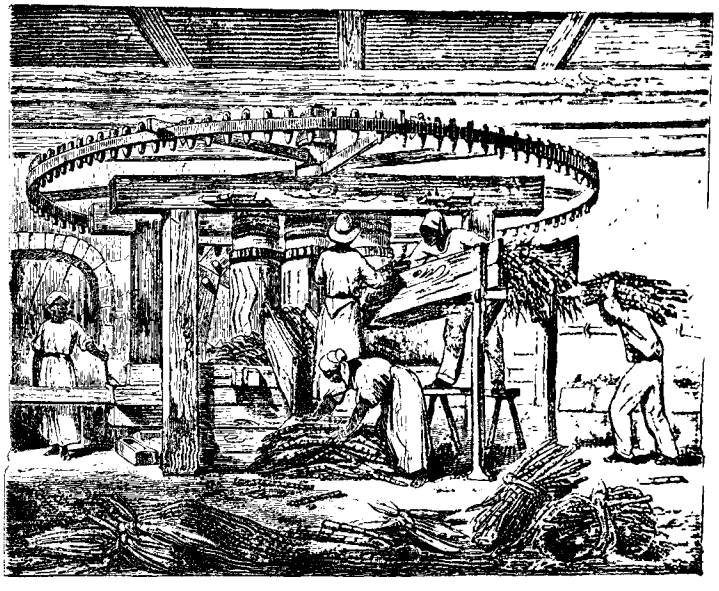


Fig. 10.

verticaux, on a substitué des cylindres horizontaux (*fig.* 11) placés dans un bâti de fonte très-solide, avec armature de fer forgé, qui pressent

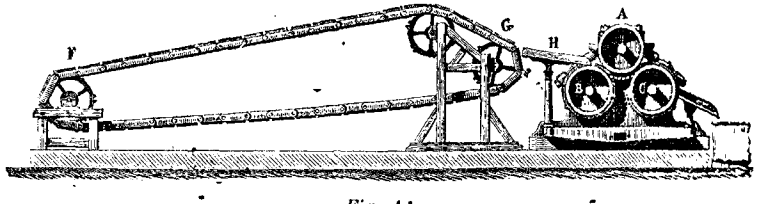


Fig. 11.

plus énergiquement et qui ont porté de 50 à 55, puis à 60 et même à 65 kilogrammes, la quantité de jus extraite de 100 kilogrammes de canne.

On pourrait augmenter le rendement en jus dans la fabrication du

sucre de canne, en employant des moulins à cinq cylindres au lieu de trois. Les cannes seraient alors soumises à quatre pressions successives : on extrairait en outre une portion du jus par endosmose, en injectant de la vapeur mêlée de gouttelettes d'eau sur les cannes avant qu'elles parvinssent à la dernière paire de cylindres (PAYEN). Ces dispositions ont été appliquées par M. Nilus, puis par MM. Derosne et Cail, et elles ont produit les effets attendus ; mais la complication un peu plus grande des presses semble devoir y faire renoncer.

Le jus ou *vesou* ainsi obtenu est dirigé successivement dans une série de cinq chaudières appelées *équipages ;* pour chauffer ces chaudières, on se sert comme combustible des cannes exprimées et sèches (*bagasse*). La plus grande chaudière est destinée à la défécation, qui s'opère au moyen d'une très petite proportion de chaux éteinte que l'on délaye dans le vesou. La température du vesou est portée à 45° ou 50°, et on l'y maintient jusqu'au moment où le liquide est près d'entrer en ébullition. On le voit alors s'éclaircir ; il se forme à sa surface une écume ferme, épaisse, à travers laquelle apparaît le jus clarifié ; on enlève avec une large écumoire l'écume qui se forme à partir de ce moment jusqu'à ce que le vesou soit près d'entrer en ébullition. Le suc défégué est transporté à bras dans les trois chaudières qui suivent, où il est évaporé jusqu'à ce qu'il ait atteint la densité de 30° (aréomètre Baumé).

Ce mode de traitement est défectueux. Il se passe d'abord plusieurs heures entre l'extraction du jus et sa défécation ; la température des colonies étant assez élevée, on ne peut éviter la fermentation qui détruit déjà une certaine quantité de sucre ; de plus, le transvasement du sucre à bras occasionne une grande perte de temps. Le mode d'enlever les écumes est encore défectueux ; en effet, avec ces écumes, on enlève une portion du jus ; enfin cette longue ébullition à feu nu, dans trois chaudières, altère nécessairement le sucre. On a évité, dans plusieurs exploitations, ces inconvénients, en remplaçant les anciens équipages par des chaudières à bascule posées en gradins, chauffées par un seul foyer placé sous la chaudière de cuite, et dont la flamme passe successivement sous les quatre autres chaudières.

Le sirop à 30° vient se rendre enfin dans la *batterie* (c'est le nom donné à la dernière chaudière) : là on le cuit à la *plume*, puis on le reçoit dans des *bacs* ou cristallisoirs, percés de trous bouchés avec des chevilles. On brise la croûte cristalline qui se forme pour la répartir également dans la masse, et lorsque les cristallisoirs sont refroidis, on débouche les trous pour donner issue au sirop : après un égouttage suffisant, on retire le sucre des bacs, on l'expose pendant quelque temps à l'air pour le sécher, et on l'enferme dans des tonneaux pour l'expédier en Europe.

L'application du vide à l'évaporation du jus de la canne est venue apporter d'heureuses améliorations à la fabrication du sucre ; mais lorsque les colons, ainsi que quelques-uns commencent à le faire, auront appliqué à l'extraction du sucre de canne les perfectionnements que

nous venons d'indiquer et qui sont adoptés par la fabrication indigène, ils feront certainement à la fabrication du sucre en Europe une concurrence qu'elle ne pourra supporter qu'en redoublant de zèle, d'habileté, et qu'en apportant, dans la culture de la betterave et dans les procédés de fabrication, cette intelligence qui l'a fait triompher jusqu'à présent des obstacles qu'elle avait d'abord rencontrés.

Les résidus de la fabrication du sucre de canne sont utilisés de différentes manières. Les écumes servent d'engrais, la bagasse est employée comme combustible, et la mélasse, fermentée et distillée, donne du *rhum*, du *tafia*, de l'*alcool* ou les liqueurs sucrées ou aromatisées dites *liqueurs des Iles*.

RAFFINAGE DU SUCRE.

Le sucre provenant de la canne ou de la betterave ne peut pas être, en général, versé tout de suite dans la circulation : il faut le raffiner, c'est-à-dire le débarrasser des matières étrangères qu'il contient et dont le poids s'élève, en général, y compris l'humidité, à 10 ou 15 pour 100 du poids du sucre. Ces matières étrangères sont : de l'eau, du sable, de la terre, des débris organiques, des matières colorantes et odorantes, du sucre incristallisable, et quelques sels à base de chaux, de potasse, de soude, de magnésie et d'ammoniaque. L'eau forme toutefois la plus grande partie des corps étrangers au sucre brut; il est rare que le poids de toutes les autres substances réunies s'élève au delà de 3 à 4 centièmes.

Le sucre brut le plus abondant sur la place de Paris a, en moyenne, la composition suivante :

	SUCRE indigène.	SUCRE exotique.
Eau	3,5	4,5
Sels minéraux	1,5	1,0
Matières organiques colorantes, gommeuses (précipitables par le sous-acétate de plomb)	1,0	1,5
Matières insolubles (sable, etc.)	»	1,0
Sucre	94,0	92,0
	100,0	100,0

M. Peligot.

La composition des mélasses donne l'indication des matières contenues dans les sucres bruts ou *cassonade* de canne. Les mélasses de betterave, quoique d'une saveur moins agréable que celles de canne, présentent à peu près la même composition.

12 kilogrammes de *mélasse de canne* contiennent :

Sucre	7,561	
Acétate de potasse	1,209,30	
Chlorure de potassium	0,114,60	
Sulfate de potasse	0,085,50	
Matières mucilagineuses	0,076,30	
Phosphate de chaux	0,052	
Substances azotées	0,050	
Silice	0,023,90	
Acétate de chaux	0,016,20	
Phosphate de cuivre	0,000,20	
Eau	1,800	
Glucose et sucre incristallisable	1,561	(M. PAYEN.)

La première opération du raffinage est la *fonte du sucre*, c'est-à-dire sa dissolution : elle se fait dans une grande chaudière (*fig.* 12) semblable à celle qui sert à la défécation du jus de betterave ; on clarifie ensuite le sirop en y ajoutant 3 à 4 pour 100 de noir fin et une petite quantité de matière albumineuse (sang, blanc d'œuf). La liqueur est portée à l'ébullition au moyen de tuyaux dans lesquels circule de la vapeur ; l'albumine, en se coagulant, rassemble le noir et clarifie complétement le sirop.

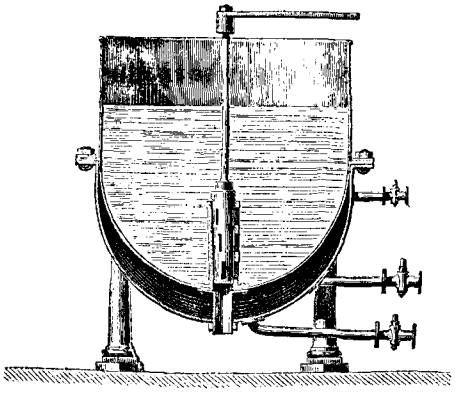


Fig. 12.

On cesse de chauffer et l'on soutire le liquide. Cette opération s'effectue une première fois sur les filtres Taylor (*fig.* 13), qui ont pour but de séparer les matières qui sont en suspension dans le liquide. Ces filtres sont formés par de grands sacs de 50 centimètres de largeur sur 1 mètre de longueur. Ils sont enfermés dans un fourreau de toile de 18 centimètres de largeur, qui fait plisser le sac. Chaque sac renferme une claie d'osier pour maintenir l'écartement de ses deux parois. Ces sacs sont renfermés au nombre de vingt-cinq dans une grande caisse rectangulaire de bois,

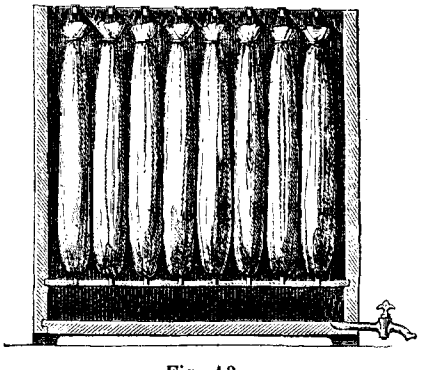


Fig 13.

doublée de cuivre, d'un mètre de largeur et de profondeur sur 2 de longueur. Le liquide à filtrer est versé dans l'espace libre qui environne les sacs; il passe à travers du dehors au dedans et les remplit; puis il s'écoule à mesure dans un double fond par l'ouverture ménagée à la partie inférieure du sac. La filtration de 350 kilogrammes de sucre ne demande pas vingt minutes. Un robinet placé au bas du double fond conduit le liquide clair dans un réservoir.

Le sirop décoloré est dirigé dans des chaudières à vapeur munies d'appareils à produire le vide, pour y être évaporé le plus promptement possible; de ces chaudières, il est porté dans des cristallisoirs métalliques.

Lorsque les cristaux commencent à se former, on les détache des parois des cristallisoirs avec un grand *mouveron* de bois, sans les briser : on recommence trois fois cette opération, puis on procède au remplissage des formes, qui sont placées dans une pièce à la température de 25° à 30°. Le sirop ne tarde pas à se recouvrir d'une croûte cristallisée qu'on brise à plusieurs reprises au moyen d'un instrument de bois.

Au bout de quinze à vingt heures de repos, les formes sont transportées dans une autre pièce, où elles doivent s'égoutter, après avoir été placées sur un faux plancher troué sur lequel sont établies des rigoles doublées de zinc qui reçoivent le sirop de toutes les formes pour le conduire dans un réservoir commun.

Lorsque l'*égouttage* est terminé, ce qu'on reconnaît en *lochant* les pains, c'est-à-dire en frappant la base de la forme contre un corps dur pour en faire sortir le pain qu'on reçoit dans la main, on procède au premier *terrage*.

Le *terrage* est fondé sur le même principe que la purification du salpêtre au moyen d'une eau saturée d'azotate de potasse pur. Il consiste à traiter le sucre encore impur par un sirop de sucre pur dans un état de concentration tel qu'il ne puisse plus dissoudre de sucre et qu'il exerce exclusivement son action sur les matières étrangères contenues dans le sucre brut. Le terrage ne diffère donc du clairçage que par une disposition particulière des vases dans lesquels ces deux opérations sont exécutées.

Dans le terrage, le sucre en forme est recouvert d'une couche d'argile délayée dans l'eau, de l'épaisseur d'environ 1 centimètre. Cette argile abandonne peu à peu l'eau qu'elle contenait; celle-ci dissout la couche de sucre en poudre placée sur la *vergeoise*. Le sirop qui en résulte, parcourt toute la masse en entraînant la mélasse qui colorait le sucre brut. Un seul terrage ne suffit pas pour blanchir le sucre brut de betterave : on est obligé de terrer jusqu'à trois ou quatre fois. On juge que la purification est terminée lorsque l'argile, à peu près desséchée, peut s'enlever d'une seule pièce.

Le premier terrage dure environ dix jours; on l'exécute dans une pièce non chauffée. Le second terrage dure sept ou huit jours. Ces deux terrages suffisent lorsque les premières opérations du raffinage ont été exécutées avec soin. On doit avoir la précaution de n'employer dans le terrage que les argiles non calcaires et qui ne retiennent ni sulfure ni sulfate de fer.

Après quelques jours de conservation dans les formes et d'exposition à l'air, les pains sont transportés dans une étuve où s'opère leur complète dessiccation. Quant aux sirops provenant de ces différentes opérations, on leur fait subir de nouvelles cuissons qui donnent des sucres de deuxième qualité, appelés *lumps*, *bâtardes*, *vergeoises*.

Dans les fabriques récentes bien organisées, on ne terre plus. On soumet d'abord le sucre à trois clairçages successifs, et enfin à un dernier clairçage pour lequel les formes communiquent, au moyen d'un caoutchouc, avec un appareil faisant le vide, qui force les clairçages à passer très-rapidement sur le sucre, et le purifie ainsi en quelques instants.

Dans un assez grand nombre d'usines, le sucre brut, avant d'être livré au raffinage, est soumis à l'opération du *clairçage*, qui consiste à le laver directement avec une *clairce*, c'est-à-dire avec du sirop marquant 33° à l'aréomètre. Ce clairçage se fait ordinairement dans des caisses rectangulaires, dont le fond est garni d'un tissu métallique et dans lesquelles le sucre en poudre ou en petits cristaux reçoit de la clairce de plus en plus blanche. Il est ainsi amené à un état de décoloration et de pureté qui permet de préparer immédiatement des pains de sucre bien blancs, en refondant les produits et les filtrant sur du gros noir avant la nouvelle cuisson.

L'opération du clairçage, telle qu'elle vient d'être indiquée, a été remplacée, à Famars, dans la fabrique de MM. Harpignies et Blanquet, par un procédé extrêmement ingénieux, dû à M. Syrig; on peut considérer ce procédé comme le plus beau perfectionnement que la fabrication du sucre ait subi depuis longtemps. Ce procédé consiste à utiliser la force centrifuge pour l'expulsion des sirops et des clairces avec lesquels les sucres sont mêlés. Il permet de remplacer le clairçage et le raffinage ordinaire du sucre, qui dure environ un mois, par une opération qui n'exige que quelques minutes.

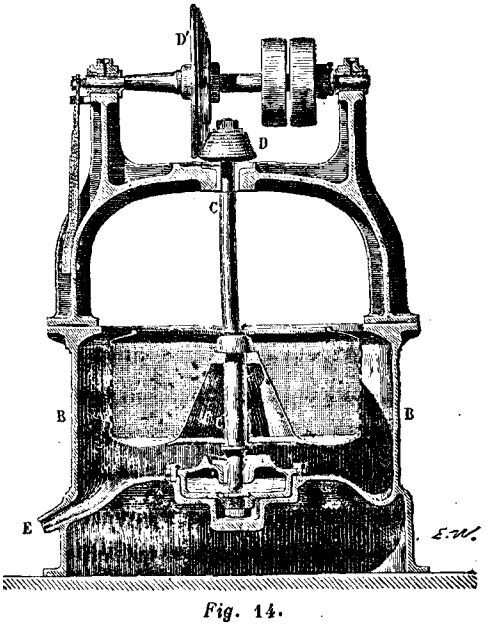


Fig. 14.

L'appareil dans lequel la force centrifuge est utilisée pour purifier le sucre, est analogue à celui connu sous le nom d'*hydro-extracteur*, *turbine*, *diable* ou *toupie*, et qui est en usage dans les blanchisseries pour commencer la dessiccation des toiles. Il se compose d'une cage métallique, AA (*fig.* 14) placée au

centre d'une enveloppe de fonte BB, et attachée à la base d'un axe central et vertical CC, auquel un engrenage DD'' communique une vitesse de 1200 tours à la minute. Lorsqu'on introduit dans cet appareil, dont les parois latérales sont formées d'un tissu métallique très-solide, du sucre brut mis en pâte liquide avec de la clairce à une température de 60°, la masse pâteuse, soumise aux effets d'une rotation excessivement rapide, s'élève contre les parois latérales du cylindre, et laisse échapper à travers le tissu métallique la partie liquide dont l'écoulement est convenablement ménagé.

Dès que le sucre est ainsi purifié, sans arrêter le mouvement de l'appareil, on verse dans le fond du tambour de la clairce nouvelle plus blanche que la première, et bientôt cette clairce pénètre uniformément à travers le sucre. Enfin une nouvelle addition de clairce bien blanche sert à laver le sucre de la même manière. Les clairces expulsées sont réunies et rentrent dans le cours de la fabrication du sucre.

Sucre royal. — On donne le nom de *sucre royal* à du sucre parfaitement blanc, et en cristaux brillants, qu'on obtient en soumettant à une nouvelle clarification au blanc d'œuf, au noir et à deux terrages, des pains de sucre qui sont déjà d'une belle qualité.

Sucre tapé. — Pour obtenir le sucre tapé, on remplit de lumps terrés en poudre, et légèrement humides, des formes de bronze dans lesquelles le sucre se tasse au moyen de trois chutes réitérées sur la tête arrondie de cette forme : le pain a pris alors assez de corps pour être loché et étuvé.

Il est évident que le sucre tapé est loin d'avoir la qualité du sucre en pain raffiné. Pour l'obtenir, on emploie en effet le sucre de deuxième qualité; il donne des dissolutions sensiblement colorées : il a du reste dans le commerce une valeur moindre que le sucre en pain raffiné.

Sucre candi. — C'est avec du sirop de différentes nuances qu'on obtient les trois espèces de sucre candi, blanc, blond et brun, qu'on livre à la consommation : le sirop pour le premier sucre doit avoir la preuve de la grande plume; pour le second, celle de la plume, et, pour le troisième, il doit être cuit au petit soufflé seulement.

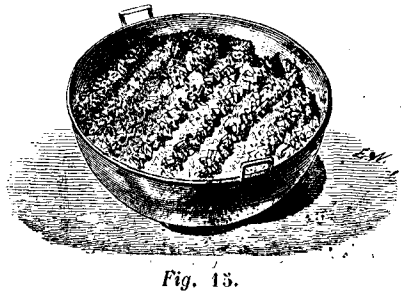


Fig. 15.

Amenés à ce point de cuisson, les sirops sont versés dans des bassines de cuivre de la contenance de 10 à 12 litres (*fig.* 15) : on a tendu dans les vases des fils destinés à recevoir des cristaux qui s'y attachent et qui forment des filets qu'on préfère assez généralement aux cristaux des parois. Ces vases placés d'avance dans une étuve où on les emplit, y sont maintenus pendant huit jours à une température de 75° qui détermine l'évaporation du sirop, et par suite la formation

des cristaux. On retire les cristallisoirs, on brise un des coins de la croûte cristalline qui les recouvre ; on décante l'eau mère; on met les cristaux à égoutter ; on plonge pendant quelques instants les vases dans l'eau bouillante, et, par un léger choc, on détache le sucre candi qui présente la forme du vase où il a cristallisé. Ce sucre est ensuite desséché à l'étuve pendant vingt-quatre heures.

Les sirops provenant de l'égouttage peuvent subir une nouvelle cuite et former encore du candi, lorsqu'ils ne sont pas trop colorés, comme ceux du candi brun; si les sirops sont trop colorés, on les *sable*, c'est-à-dire qu'on rapproche les sirops jusqu'au point où le sucre peut avoir perdu la presque totalité de son eau de cristallisation. On retire alors le vase du feu ; on agite vivement avec une spatule de bois, et l'on obtient ainsi un sucre sablé brun qu'on emploie dans la fabrication du chocolat commun.

Sucre d'orge, sucre de pomme. — On vend dans le commerce, sous les noms de *sucre d'orge*, *sucre de pomme*, du sucre dans lequel depuis longtemps on ne fait plus entrer ni orge, ni pomme. Ce sucre, nouvellement préparé, est légèrement brun et transparent; après quelques jours de préparation, il *tourne* et devient opaque.

On prépare le sucre d'orge en amenant le sirop au *cassé*, qui est un degré de cuisson supérieur à la plume. On détermine le degré de cette cuisson en plongeant le doigt dans l'eau, le portant ensuite dans le sirop et le remettant avec une grande promptitude dans l'eau froide : si le sucre a atteint son point de cuisson, il doit facilement se détacher du doigt, se casser et se briser sous la dent. On le verse alors sur une pierre à bords légèrement huilés, et lorsqu'il peut être manié avec la main, on le pétrit légèrement pour éviter la cristallisation; on le coupe par morceaux qu'on roule à la main entre des châssis placés sur une pierre, qui conservent aux bâtons une dimension uniforme.

Le sucre qu'on vend sous le nom de *sucre de pomme* est préparé avec du sucre plus blanc que celui qui sert à la préparation du sucre d'orge.

Nous avons donné précédemment l'explication de ce phénomène.

EMPLOI DES MÉLASSES.

Les mélasses sont, en général, soumises à la fermentation et servent à préparer de l'alcool : 2500 kilogrammes de mélasse peuvent fournir 1200 litres d'alcool à 93°. Les mélasses des colonies contiennent en général 45 pour 100 de sucre de canne et 22 pour 100 de glucose.

Pour faire fermenter les mélasses, on commence par les étendre de dix fois leur poids d'eau; on les sature par l'acide sulfurique; on élève la température du liquide à 25°, puis on y ajoute de la levûre de bière.

On tire souvent parti du résidu salin que laissent les mélasses. M. Dubrunfaut a reconnu, en effet, que 100 kilogrammes de mélasse laissent 12 kilogrammes de résidu riche en alcalis. Ce résidu est formé

de 11 parties de sulfate de potasse, 17 parties de chlorure de potassium, 45 parties de carbonate de potasse, et 34 parties de carbonate de soude.

M. Dubrunfaut a, en outre, indiqué un procédé qui permet d'extraire la presque totalité du sucre contenu dans les mélasses. Ce procédé consiste à traiter les mélasses par une dissolution de sulfure de baryum, ou d'hydrate de baryte. Le sucrate de baryte qui se forme est lavé à chaud et traité par un courant d'acide carbonique qui met le sucre en liberté. Il suffit, pour éliminer toute trace de baryte, de filtrer la dissolution sur du noir d'os après y avoir délayé, pour 1000 kilogrammes de sirop, 2 kilogrammes de sulfate de chaux additionné de 2 kilogrammes d'acide sulfurique à 66°. On clarifie ensuite par les procédés ordinaires du raffinage. Ces moyens permettent d'extraire économiquement du sucre blanc des mélasses brunes ; mais depuis que le sucre ainsi obtenu a été taxé aux mêmes droits que le principal produit directement extrait des jus, tout le bénéfice a cessé, et cette nouvelle industrie n'a pas continué.

Le jus de canne et le jus de betterave présentent une différence notable de saveur, due aux substances étrangères propres au suc de chacune de ces plantes. Le traitement manufacturier par lequel on extrait le sucre altère ces jus et augmente la différence qui existait entre le produit de la canne et celui de la betterave : le jus de canne reste aromatique et sucré, tandis que celui de la betterave acquiert une saveur âcre et une odeur désagréable.

Les sucres bruts n'ont donc pas les mêmes caractères, tandis que les sucres blancs et complétement épurés présentent une identité parfaite.

SUCRE D'ÉRABLE.

Dans quelques-uns des États qui constituent la fédération des États-Unis du Nord-Amérique, on retire du sucre cristallisable de la séve de l'érable à sucre (*Acer saccharinum*).

On se procure la séve de l'érable en perforant le tronc, à la profondeur de 1 à 2 pouces. On place alors un tuyau légèrement incliné et qui ne pénètre pas tout à fait au fond du trou : au-dessous de cette espèce de gouttière, se trouve un vase pour recevoir le liquide qui doit s'écouler. L'usage est de perforer d'abord l'arbre sur le côté qui regarde le sud ; quand l'abondance de la séve commence à diminuer, on ouvre alors une autre issue sur le côté nord. La saison la plus favorable est le commencement du printemps, en février, mars et avril ; la séve s'écoule pendant cinq ou six semaines. On obtient d'autant plus de liquide que

les jours sont plus chauds et les nuits plus fraîches. La quantité recueillie en vingt-quatre heures varie de 1 quart de gallon à 5 gallons.

La séve recueillie peut varier de 1 à 20 litres. La température de l'air exerce sur l'évacuation de la séve la plus grande influence : par exemple, elle cesse totalement pendant les nuits où il gèle, après un jour qui a été très-chaud. (HUMBOLDT, BOUSSINGAULT.)

Ces arbres ne paraissent du reste pas souffrir beaucoup de ces perforations réitérées.

En général, un érable de dimensions ordinaires fournit, dans une saison favorable, 113 litres de séve, produisant $2^{kil},500$ de sucre (environ 5 livres $\frac{1}{2}$ américaines). C'est cette quantité que l'on envisage comme le rendement annuel de l'arbre.

On doit donc supposer qu'en général la séve contient à peu près 2,50 de son poids en sucre égoutté. On a du reste reconnu que, par la culture, l'*Acer saccharinum* devient plus productif. Ainsi les érables des forêts qui ont été isolés, en abattant les arbres environnants qui leur dérobaient la lumière du soleil, ou bien encore des arbres transplantés dans les vergers, ont rendu une séve plus abondante, plus riche, et qui renfermait jusqu'à 3 pour 100 de sucre.

L'extraction du sucre de la séve de l'érable ne présente rien de particulier ; on suit une méthode analogue à celle qui est pratiquée pour le traitement du jus de la canne. On doit se hâter de la soumettre à l'ébullition, parce qu'elle s'altère et qu'elle fermente très-rapidement, à ce point que, dans plusieurs localités des États-Unis, on en fait une liqueur alcoolique analogue à celle donnée par le jus de canne qui a subi la fermentation. Dans la préparation du sucre d'érable, on obtient une quantité notable de mélasse, à cause de l'abondance des sels solubles qui existent dans la séve. On sait d'ailleurs que, par la combustion, l'érable laisse des cendres très-riches en potasse. La séve de l'érable renferme de l'acétate de potasse, du chlorhydrate, du sulfate de potasse, du phosphate acide de chaux et de magnésie.

Le sucre de l'érable à l'état brut a une couleur brune ; il renferme un peu de mannite; on retrouve surtout cette mannite avec les matières salines dans les mélasses de ce sucre. On ne s'occupe pas du raffinage de ce sucre, qui est consommé dans les contrées mêmes de production. Ce sucre d'ailleurs perdrait considérablement au raffinage. (AVEQUIN.)

Purifié par plusieurs cristallisations successives dans l'alcool, le sucre d'érable présente l'aspect, les solubilités et les réactions essentielles du sucre de canne. Sa forme cristalline et son pouvoir rotatoire sont identiques avec ceux du sucre de canne. (BERTHELOT.)

La fabrication du sucre d'érable est des plus grossières ; elle se fait dans les forêts mêmes en plein vent, dans des chaudières de fer contenant une centaine de litres.

La fabrication de cette sorte de sucre est d'une grande ressource pour

les établissements nouveaux qui se forment dans les contrées où l'érable à sucre croît en abondance dans les forêts; mais il est évident que cette manière de se procurer le sucre ne peut convenir que dans quelques localités très éloignées des centres de populations, où cette matière peut suppléer le sucre de canne pour les gens de la campagne.

On fait du sucre d'érable depuis de longues années dans les États-Unis.

L'État de l'Ohio produisait	3,033,806	livres de ce sucre.
Le Kentucky en faisait	2,471,647	— —
En 1840, la totalité du sucre d'érable produit dans les États-Unis s'est élevée à	35,105,705	— —
Soit environ	15,912,000	kilogrammes.

En 1844, quatre États de l'Union américaine, *Indiana*, *Ohio*, *Vermont*, *New-York*, ont donné plus de 25,000,000 de livres de sucre d'érable. Cette récolte n'est pas la même tous les ans; elle varie selon les saisons plus ou moins favorables. Dans les États du nord et de l'ouest réunis, la récolte annuelle peut s'élever à 35 ou 40 millions de livres, et les mélasses à 600 ou 700 mille gallons; ces résultats ne doivent être considérés que comme approximatifs.

La livre anglaise, usitée aux États-Unis, égale 453^{gr},25. Le gallon anglais, usité aux États-Unis, égal 3^{lit},78515.

En 1850, les États-Unis n'ont produit que 34,253,436 livres de sucre d'érable.

Les mélasses fournies par ce même sucre se sont élevées à environ 626,000 gallons (2,365,625 litres), soit 23,656 hectolitres 1/4.

(AVEQUIN.)

SUCRE DE PALMIER.

Les indigènes de la Malaisie, de l'Inde et surtout ceux de Java, font une énorme consommation d'un sucre particulier, qu'ils nomment *jagre* ou *jaggery* (en tamoul, *vellam*, suc épaissi d'un arbre), et qu'ils tirent du produit séveux de quelques palmiers. Les *Cocos nucifera* et *nipah*, *Borassus gomutus* et *flabelliformis*, *Caryota urens*, *Phœnix dactylifera* et *Sagus Rumphii* sont plus particulièrement exploités en vue de la fabrication de ce sucre, dont ils renferment une quantité beaucoup plus considérable que les autres palmiers, qui cependant en contiennent toujours, mais en proportion très variable. (L. SOUBEIRAN.)

Ce produit peut être assimilé au sucre de canne pour ses caractères et ses propriétés : car il résulte d'expériences faites sur de grandes quantités qui en ont été importées à Marseille, qu'il se raffine comme du sucre de première qualité, c'est-à-dire qu'il cristallise et blanchit. (ITIER.)

Des expériences récentes ont du reste démontré la complète identité de ce sucre avec le sucre de canne. Deux échantillons de sucre de palmier de Java (*Sagus Rumphii*), qui présentaient l'aspect d'une masse grenue et cristalline, d'une teinte brunâtre, imprégnée d'une mélasse liquide, ont été lavés avec de l'alcool froid, comprimés fortement, et fait cristalliser à deux reprises dans l'alcool bouillant, avec le concours du noir animal. On a ainsi obtenu des cristaux durs et brillants, semblables à ceux du sucre de canne. Ils en possèdent le goût, les solubilités et les réactions essentielles : ils fermentent au contact de la levûre de bière, sont presque inaltérables à 100° par la potasse, par la baryte et par le tartrate cupro-potassique. L'acétate de plomb ammoniacal les précipite. L'acide chlorhydrique fumant les détruit à 100°. Sous l'influence de l'acide sulfurique étendu, ils sont changés immédiatement à 100° en un glucose apte à réduire le tartrate cupro-potassique, destructible par l'action des alcalis, etc.

A ces ressemblances générales vient se joindre l'identité de la forme cristalline et du pouvoir rotatoire. (BERTHELOT.)

Nous ajouterons à ce que nous venons de dire quelques indications sur la manière dont on extrait le sucre ou jagre de palmier.

Le *jagre* du *Cocos nucifera* s'obtient par l'évaporation à feu nu du *callou* ou *vin de palme*, auquel on ajoute un peu de chaux, dans le but de neutraliser les acides et de prévenir la fermentation, surtout quand on ne fait pas évaporer immédiatement après la récolte du suc séveux. Pour obtenir le callou, on opère de la manière suivante. Dès que le spadice ou pédoncule floral du palmier est à moitié développé, tandis que la spathe reste fermée, on coupe la pointe de ce dernier organe : on serre le bout amputé avec une ligature faite avec la feuille du palmier, et l'on frappe avec un petit bâton la surface de la portion restante du spadice. L'opération se répète quinze jours durant, et chaque jour on enlève une tranche mince du moignon. La blessure commence alors à saigner, et l'on en reçoit le suc dans un petit vase fixé au-dessous d'elle : ce suc, ou *callou* des indigènes, est nommé *toddy* par les Anglais. Chacun des jours suivants, on rafraîchit la coupe par l'abcission d'une tranche mince ; mais lorsque l'écoulement est établi, on cesse de battre le spadice. On recueille à part, jour par jour, le jus écoulé (HOOKER). L'exsudation, plus abondante pendant le jour que pendant la nuit, peut fournir, pour un beau cocotier, plus de 500 livres de callou. (MARTINS.)

Le callou, bien évaporé en consistance sirupeuse épaisse, est coulé dans des noix de coco, où, par le refroidissement, il se prend en masses qui ont la forme de pains ronds. Si le callou est de bonne qualité, il doit rendre un cinquième de son poids en jagre, c'est-à-dire vingt-quatre onces par gallon (BERTOLLACCI). On met alors le sucre dans les huttes au-dessus du foyer, pour le préserver de l'humidité, qui le ramollirait ; puis quand il est bien sec, on l'enveloppe dans des feuilles, et on le livre à la consommation.

Le jagre de cocotier se fabrique aux Maldives, sur la côte de Coromandel, dans le Guzerate, aux Moluques et à Ceylan (Reynaud). Dans ce dernier pays, on préfère fabriquer de l'eau-de-vie avec le cocotier, et tirer le jagre du *Borassus flabelliformis* et surtout du *Caryota urens*. Les individus qui se livrent spécialement à cette fabrication emploient un mode d'opération très analogue à celui que nous avons décrit plus haut, et qui ne diffère guère que par le soin extrême qu'ils prennent de bien purifier les vases où ils reçoivent le suc. (Dr Smith.)

Le *Borassus flabelliformis*, L. (*Lantarus domestica*, Gærtn.), en tamoul *panei*, abonde sur la côte de Coromandel, principalement dans le Ramnad et aux environs de Tutucorin ; aussi y est-il, comme à Ceylan, l'objet d'une exploitation suivie par les indigènes. Dans ces dernières années, des Français ont établi à Vandipaléom une sucrerie qui fournit environ chaque année dix-huit cents tonneaux de *jagre de Borassus*. Celui que fabriquent les indigènes (en tamoul, *pana'm karkandu*) n'est qu'un sirop très épaissi et de qualité inférieure, ne pouvant en rien être comparé aux produits de la fabrique française.

Le dattier (*Phœnix dactylifera*, L.) est exploité plus ordinairement sur la côte d'Orixa, où il est beaucoup plus abondant que sur la côte de Coromandel, et surtout qu'aux environs de Pondichéry, parce que ses produits sucrés (en tamoul, *peris'u vellam*) sont beaucoup plus faciles à obtenir, sont de qualité supérieure et laissent moins de déchet.

Dans le Travancore, où l'on exploite surtout le *Caryota urens*, pour en tirer du sagou, on fait aussi de petites quantités de jagre avec le suc séveux du même arbre.

Le *jagre de Nipah*, le plus estimé de tous les sucres de palmiers par les Javanais, provient d'un petit palmier dont la taille ne dépasse guère celle d'un homme, et qui végète surtout sur les bords de la mer, à l'embouchure des rivières ou dans les criques ; il est brun, graisseux et très peu cristallin : il a un arrière-goût salé qui, très probablement, est dû aux circonstances dans lesquelles vit la plante qui le fournit.

Le moyen employé par les Javanais, pour récolter la séve qui doit fournir le jagre, consiste à opérer la section au tiers de la longueur d'un bourgeon florifère, qui apparaît seulement quand l'arbre a atteint sa troisième année, et se montre ensuite chaque année jusqu'à la mort de l'arbre. On adapte en dessous de la section un vase de terre, et chaque matin, avant le lever du soleil, on recueille dans des vases de bambou le suc écoulé pendant la nuit et dont on peut évaluer la quantité à environ un litre et demi. Le bourgeon, ainsi mutilé, donne de la séve pendant environ trois mois, et, vers cette époque, on répète l'opération sur un second bourgeon.

La séve une fois obtenue, on la fait évaporer dans une bassine jusqu'à consistance sirupeuse. On la verse alors dans un autre vase pour la refroidir ; on coule dans de petits paniers, et on livre à la consommation.

Le *jagre de Gomuti* (*yaula-itan* des habitants d'Amboine), brun-chocolat et graisseux comme celui de nipah, dont il ne diffère que par l'absence d'arrière-goût salé, est produit par un gros palmier, le *Borassus gomutus*, Rumph. (*Arenga saccharifera*, Labill.), très commun sur les côtes basses, les pentes des montagnes et les vallées marécageuses.

Pour obtenir la séve du *Gomuti*, on perce avec un bâton pointu une des spathes, longues d'environ trois ou quatre pieds, au moment où les fruits commencent à paraître ; on répète l'opération trois jours de suite : la séve afflue alors dans la partie lésée, que l'on incise et d'où elle coule abondamment dans un vase. Le jus ainsi obtenu est traité comme celui du nipah.

Le *jagre d'Aren* (*Sagus Rumphii*) est très estimé des Javanais, qui le préfèrent beaucoup au sucre de canne, et qui l'obtiennent en faisant bouillir vivement la séve pendant deux heures dans une chaudière de fer : ils ajoutent des *fèves de remirié*, et abandonnent à lui-même le sirop qui, par le refroidissement, prend de la consistance en moins d'un quart d'heure : ils le battent comme du beurre, et ils le mettent en formes. Le *Sagus Rumphii*, grand arbre qui croît surtout sur les pentes des coteaux, est cultivé avec le plus grand soin par les Javanais, bien qu'il ne donne guère que vers l'âge de dix à onze ans ; mais ses produits sont en très grande faveur auprès des indigènes, qui le soignent peut-être moins pour le jagre que pour son vin, qui a le goût de notre vin doux, avec quelque chose de douceâtre peu agréable.

On se procure le jus en opérant de la manière suivante. Aussitôt que la fleur commence à marquer, on ouvre une enveloppe qu'on bat avec un morceau de bois, pour y faire une blessure ; on la secoue ensuite violemment pendant un quart d'heure, pour y déterminer une inflammation. Chaque jour, pendant un mois, on recommence cette opération, après quoi on coupe la fleur, dont il ne reste plus que le pédoncule. On y applique alors, pendant quarante-huit heures, un emplâtre composé d'oignons blancs, de la racine de l'arbre *gingiang* et de la feuille du *tjarand*. Enfin, on rafraîchit la section du pédoncule et l'on y applique un long bambou troué destiné à recevoir la liqueur (ITIER).

(LÉON SOUBEIRAN.)

SUCRE DE SORGHO.

La plupart des espèces du genre Houque ou Houlque (*Holcus*), qui sont généralement confondues sous le nom de *Sorgho*, renferment à l'époque de la maturité une grande quantité de matière sucrée dans le tissu cellulaire abondant qui forme la portion centrale de leur tige ; mais la plus remarquable de toutes est la *Houque saccharine* ou *Sorgho saccharin*, pour laquelle on a reconnu que l'exploitation de ce sucre pouvait devenir avantageuse. (DUCHARTRE.)

La houque saccharine, dont la connaissance est due à M. Montigny,

consul de France dans le Céleste Empire, est originaire de l'Indo-Chine et des Indes orientales ; on la trouve aussi en Arabie, et, depuis quelques années, elle est cultivée dans le midi de la France (en 1855, on en a planté environ 30 hectares). Le sorgho saccharin se développe dans toute espèce de terrain; mais les sols humides et convenablement fumés lui conviennent mieux. (HÉTET.)

La tige de cette plante, qui peut être considérée comme une véritable canne à sucre, contient une forte proportion de jus sucré, renfermant des proportions variables de sucre. Des expériences récentes ont démontré que les tiges de sorgho non mûres laissent, par la dessiccation, 20 pour 100 de résidu sec, tandis que les tiges mûres laissent 30 pour 100.

Ce résidu représente la tige et les principes solides dissous dans le jus. Comme le poids de la matière des tiges proprement dites est à peu près le même (10 pour 100) dans les deux cas, il résulte que, dans le sorgho mûr, le jus sucré est plus riche que dans le sorgho non mûr.

Lorsque la tige de sorgho est verte et la panicule à peine formée, l'analyse n'indique que des quantités minimes de sucre; puis la proportion va toujours en augmentant à mesure qu'on approche de la maturité. La *graine noirâtre non durcie et la tige verte*, tels sont les indices d'un rendement maximum. Si la maturité que ces indices caractérisent est dépassée, il y a perte de sucre. Des analyses très précises ont démontré que le sucre du sorgho n'est du sucre cristallisable que lorsque le sorgho est arrivé à la maturité : à ce moment, les indications de la saccharimétrie optique et de la fermentation sont à peu près les mêmes; mais tant que le sorgho n'est pas mûr, la fermentation donne un rendement bien supérieur aux indications de l'analyse optique.

On peut donc considérer le sorgho dont la graine est arrivée à maturité comme contenant son sucre presque exclusivement à l'état de sucre cristallisable et dans une proportion qui dépasse souvent 15 pour 100 de son poids. (LEPLAY.)

L'expérience a du reste démontré que, par des cristallisations réitérées dans l'alcool bouillant avec le concours du noir animal, le sucre brut extrait du sorgho pouvait donner de gros cristaux durs et brillants semblables au sucre candi.

Ils en ont le goût, les solubilités et les réactions essentielles relativement à la levûre, aux alcalis, à l'acétate de plomb, au tartrate de cuivre et à l'acide sulfurique.

La forme cristalline et le pouvoir rotatoire sont identiques.

(BERTHELOT.)

La forte proportion de sucre entièrement identique avec le sucre de canne et le sucre de betterave que peut fournir le sorgho, laisse entrevoir un bel avenir pour la fabrication du sucre avec cette plante.

Il est une autre question, aussi très-importante pour l'avenir de la

culture et de l'industrie du sorgho : nous voulons parler de la dessiccation.

Cette opération, pratiquée avec succès dans l'industrie de la betterave, ne s'y est pas généralisée à cause des difficultés de l'opération et des frais d'installation.

Appliquée au sorgho dans certaines conditions, la dessiccation a pu devenir une opération facile à pratiquer dans chaque centre de grande culture, au moyen d'appareils mobiles pouvant être facilement transportés d'un point dans un autre.

Le sorgho ainsi desséché peut se conserver indéfiniment, être mis en réserve, et servir à alimenter la fabrication pendant les deux cents jours de chômage.

Enfin, par la dessiccation, le sorgho perd 70 pour 100 de son poids et diminue ainsi de 70 pour 100 les frais de transport. (LEPLAY.)

L'opération se pratique de la manière suivante. Les tiges ou cannes de sorgho, coupées au ras du sol, sont apportées à l'habitation, où des femmes détachent les feuilles et séparent les panicules chargées de graines noires (les feuilles sont employées comme fourrages, et les graines sont mises à sécher dans un lieu aéré et sec : ces dernières contiennent des principes colorants qui paraissent devoir rendre des services à la teinture et dont nous nous occuperons plus loin en traitant des matières colorantes). Les tiges dépouillées sont portées au moulin; là une roue hydraulique ou une machine à vapeur communique le mouvement et la puissance à trois cylindres de fonte, placés horizontalement, dont deux, superposés à un troisième, tournent ensemble dans un sens opposé à ce dernier. Les cannes, introduites entre les cylindres, subissent ainsi deux pressions successives. Le suc s'en écoule et tombe dans un bassin inférieur, où il est puisé par une pompe à laquelle la roue hydraulique communique le mouvement. La bagasse est destinée à servir de litière et ensuite d'engrais.

A ce point de l'opération, le jus ou vesou, défiqué et évaporé, donne du sucre cristallisable. (HÉTET.)

Comme on le voit, ce procédé est entièrement conforme au procédé suivi pour le sucre de canne. Le temps seul peut montrer si cette fabrication répondra aux espérances que les premiers essais ont fait concevoir.

SUCRE DE MAÏS.

Depuis longtemps on avait reconnu que le parenchyme qui remplit le chaume du maïs, renferme une certaine proportion de matière sucrée, et quelques observateurs en avaient même extrait du sucre analogue à celui fourni par la canne à sucre. Dans ces dernières années, on a reconnu que ce sucre, dont la quantité est peu considérable lorsqu'on laisse la plante passer par toutes les phases de la végétation, s'accumule dans son tissu en quantité beaucoup plus forte lorsqu'on enlève les

efflorescences sans leur laisser le temps de se développer : à l'aide de cette castration, le maïs paraîtrait pouvoir remplacer la canne à sucre. On fabriquerait même actuellement à la Nouvelle-Orléans du sucre qui proviendrait du maïs. (PALLAS.)

SUCRE DE CAROUBIER.

Le fruit du caroubier renferme un sucre cristallisable particulier mélangé avec une grande quantité de sucre liquide. Aussi est-il fort difficile d'obtenir la première cristallisation, même après un repos prolongé des extraits sirupeux. On fait recristalliser ce sucre dans l'alcool. On n'a pas préparé ce sucre en assez grande quantité pour l'étudier complétement, et surtout pour préparer des cristaux bien nets. Les cristaux obtenus, assez volumineux d'ailleurs et semblables par leur aspect à ceux du sucre de canne, présentaient des faces ternes et arrondies, peu propres à des mesures précises. L'aspect, le goût, les solubilités du sucre de caroubier, les réactions qu'exercent sur ce sucre la levûre, les alcalis, l'acétate de plomb, le tartrate de cuivre, l'acide sulfurique étendu, sont exactement celles du sucre de canne. Le pouvoir rotatoire de ce sucre ne présente pas de différence appréciable avec le sucre de canne. L'identité du sucre cristallisable de caroubier avec le sucre de canne ne peut donc pas paraître douteuse. (BERTHELOT.)

GLUCOSE. — SUCRE DE RAISIN. — SUCRE D'AMIDON. $C^{12}H^{12}O^{12} + 2HO$.

C^{12}	900,00		36,36
H^{14}	175,00		7,07
O^{14}	1400,00		56,57
	2475,00		100,00

HISTORIQUE. — Löwitz et Proust sont les premiers chimistes qui ont constaté la différence existant entre le sucre de canne et le sucre qui recouvre certains fruits secs, tels que les figues, les pruneaux, les raisins. Plus tard, Kirchoff a constaté la transformation de l'amidon en sucre par l'ébullition avec l'acide sulfurique dilué ; quelque temps après, Braconnot annonçait que la cellulose pouvait éprouver la même métamorphose. La composition de cette substance, à laquelle on a donné le nom de *glucose* (γλυκὺς, doux), a été déterminée par de Saussure et Proust.

PROPRIÉTÉS. — Le glucose a pour composition $C^{12}H^{12}O^{12},2HO$. En rapprochant cette formule de celles qui représentent l'amidon, le ligneux et les gommes, on voit que le glucose diffère seulement par les éléments de l'eau, des corps neutres que nous venons de citer. L'amidon, en se changeant en glucose, éprouve donc simplement une hydratation. Mais, avant

de subir cette métamorphose, l'amidon passe généralement à l'état de dextrine (1) qui, en s'hydratant, se transforme en glucose.

Le glucose se sépare lentement de l'eau en petits cristaux mamelonnés. Il se dépose de sa dissolution alcoolique en tables carrées ou en cubes ; sa saveur est faiblement sucrée. Il faut 2 parties et demie de glucose pour sucrer autant que 1 partie de sucre de canne. L'alcool dissout plus facilement le glucose que le sucre de canne. La chaleur ramollit le glucose à 60° environ ; à 100°, il perd 2 équivalents d'eau, c'est-à-dire 9 pour 100, et se transforme en une masse jaune et déliquescente ; à 170°, il se caramélise. Il est moins soluble dans l'eau que le sucre de canne ; il exige pour se dissoudre une fois et un tiers son poids d'eau froide. Il est soluble dans l'alcool absolu, bien qu'en faible proportion, et peut y cristalliser.

Quand on fait traverser une dissolution de glucose par un rayon de lumière polarisée, on observe dans le plan de polarisation une série de nuances appartenant au spectre solaire ; si l'on donne à ce plan un mouvement de rotation de gauche à droite, ce sucre, comme on le dit, *tourne à droite*.

(1) Dans un ouvrage publié récemment, que nous n'avions pas encore entre les mains lorsque nous avons donné les caractères de la dextrine, M. Mulder examine les réactions de la dextrine obtenue par les différents modes de préparation de cette substance, et il arrive à cette conclusion, qu'il existe plusieurs dextrines différentes. Nous extrairons textuellement de l'ouvrage de M. Mulder les caractères de ces différentes dextrines :

« Il existe une très-grande confusion en ce qui concerne les caractères attribués aux substances que l'on désigne sous le nom. de *dextrine*. La manière dont ces matières se comportent à l'égard de l'iode, a donné lieu à des indications tout à fait différentes. Schlossberger désigne sous le nom de *dextrine* une substance qui est précipitée par le sous-acétate de plomb, tandis que, d'après Gerhardt, la dextrine n'est pas précipitée par ce réactif. Une étude plus approfondie des réactions de cette substance était donc nécessaire : dans la préparation de la bière, la dextrine joue un rôle capital, et elle est en outre un principe constituant de cette boisson. Dans l'examen de la bière, nous rencontrons trois sortes de dextrines : une première faisant partie du grain, une deuxième se formant par une forte torréfaction du grain, et une troisième se produisant par la transformation de l'amidon pendant la germination et pendant la macération.

» On ne peut reconnaître aucune différence entre la dextrine qui existe toute formée dans les grains et celle qui se produit par la transformation de l'amidon pendant la germination et la macération. Mais il n'en est pas de même de la substance gommeuse que l'on obtient par la torréfaction du grain.

» Je donnerai d'abord quelques détails relatifs à la préparation de cette dernière sorte de dextrine.

» A une température de 160° à 180°, l'empois à l'état humide est transformé très-rapidement, d'abord en dextrine, puis en sucre. Si l'on chauffe jusqu'à 295° des grains d'amidon que l'on a préalablement desséchés en les maintenant pendant un temps suffisamment long à une température de 200°, l'amidon ne perd plus que 1,7 pour 1000 de son poids, et cette perte, qui est évidemment très-faible, n'est pas la conséquence

Le glucose affecte trois états distincts, au point de vue de ses propriétés rotatives. Le glucose, amené à une rotation permanente par une dissolution dans l'eau suffisamment prolongée, possède le pouvoir rotatoire le plus faible. Si l'on représente par 1 ce pouvoir rotatoire, le pouvoir du même glucose récemment dissous est égal à 2, et celui du glucose de malt est égal à 3.

Le pouvoir rotatoire du premier, rapporté à la teinte de passage et à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$, est égal à + 53°. Il ne change point, sous l'influence des acides étendus et varie peu avec la température.

Le chlore ne réagit pas sur le glucose à la température ordinaire. A 100°, il se décompose ; il se forme de l'acide chlorhydrique, de l'acide carbonique, une matière brune soluble dans l'eau et un acide incristallisable.

Lorsqu'on traite le glucose par l'acide sulfurique, on le transforme en *acide sulfoglucique*, $C^{24}H^{20}O^{20},SO^3$. (M. PÉLIGOT.)

Les *sulfoglucates* de chaux et de baryte sont solubles dans l'eau.

L'acide sulfoglucique est obtenu en décomposant le sulfoglucate de plomb par l'hydrogène sulfuré. Pour préparer ce dernier sel, il faut opé-

d'une décomposition de l'amidon, mais elle provient d'une trace de matière étrangère qui se trouvait dans cet amidon.

» D'après les expériences de Schwartz et de Rey, la fécule de pomme de terre seule ne peut pas être transformée en substance gommeuse par la torréfaction, parce qu'elle se carbonise ainsi trop fortement : cette assertion est cependant fausse, ainsi que nous le montrerons plus loin. On a conseillé dans ce cas de faire bouillir préalablement l'amidon de pomme de terre avec de l'eau qui tient en dissolution $\frac{1}{40}$ d'alun, de malaxer ensuite l'amidon dans cette liqueur, de le dessécher, puis de le torréfier à une température de 240° à 260°. L'alun, qui est un sel acide, paraît exercer la même action que la petite quantité d'acide azotique au moyen de laquelle on peut transformer l'amidon de pomme de terre en dextrine.

» Cependant, lorsqu'on opère en petit, l'addition d'alun n'est pas nécessaire : en chauffant simplement l'amidon de pomme de terre de la manière indiquée précédemment, on obtient une substance gommeuse aussi pure que par tout autre procédé.

» La meilleure manière de préparer cette substance gommeuse, est de chauffer l'amidon de pomme de terre au bain d'huile jusqu'à 196° à 200°, en ayant soin d'agiter continuellement. A cette température seulement la substance cesse d'exercer sur l'iode la réaction si caractéristique, et tant que cette réaction se produit, cela indique que la masse est encore mélangée d'amidon. L'amidon ne perd ici que 1,7 pour 1000 de son poids. La substance gommeuse ainsi préparée est de couleur jaune clair et se dissout complétement dans l'eau.

» Il était surtout essentiel, au point de vue qui nous occupe ici, de rechercher si cette substance gommeuse obtenue par torréfaction pouvait être transformée en sucre par l'action de l'infusion de malt, comme la dextrine qui a été préparée par l'action de l'infusion de malt sur l'amidon. Nous avons fait cette expérience avec beaucoup de soin, et nous avons vu que la transformation de cette substance gommeuse en sucre ne s'opère que lentement et qu'elle n'est jamais complète. Si l'on fait digérer à 70° et 75° une infusion de malt et une quantité égale d'une infusion de ce malt dans laquelle il y ait eu dis-

rer de la manière suivante (M. PÉLIGOT). On fait fondre du glucose avec 1 partie et demie d'acide sulfurique concentré, en prenant la précaution de n'agir que sur de petites quantités de matière, parce que la température s'élève beaucoup. Lorsque la réaction est terminée, la liqueur est saturée par le carbonate de baryte, filtrée, puis précipitée par le sous-acétate de plomb.

Le glucose se combine avec 2 équivalents d'acide tartrique pour former un acide bibasique, *l'acide glucotartrique*, $C^{28}H^{18}O^{30}$.

Le glucose se combine également avec l'acide citrique dans la proportion de 1 équivalent de glucose pour 3 équivalents d'acide et fournit ainsi une combinaison acide, *l'acide glucocitrique*.

L'acide phosphorique paraît aussi se combiner avec le glucose pour former un acide. Ce nouveau produit a été peu étudié.

En chauffant à 120° pendant cinquante ou soixante heures un mélange d'acide stéarique et de glucose ordinaire, préalablement déshydraté, on obtient le *glucose stéarique*, $C^{84}H^{78}O^{14}$. Le glucose stéarique est une substance neutre, solide, incolore, céreuse et semblable à la stéarine; sa fusibilité est analogue à celle de cette dernière substance.

solution une certaine quantité de la substance obtenue par torréfaction, on trouve encore dans cette dernière, après la digestion, une petite quantité de substance gommeuse précipitable par l'alcool..

» Nous pouvons conclure de là que lorsque la substance gommeuse obtenue par torréfaction donne encore naissance à la réaction bleue exercée par l'amidon sur l'iode, comme la substance gommeuse préparée en chauffant l'amidon de pomme de terre seul à 160°, on comprend qu'elle soit transformée en sucre par la diastase; mais si la substance gommeuse obtenue par torréfaction ne présente plus la réaction de l'amidon, la diastase ne peut plus la transformer entièrement en sucre. Dans la préparation de la bière, une forte torréfaction du malt détermine donc la production d'une substance gommeuse dont une partie reste dissoute dans la liqueur sans se modifier; et paraît se conserver ainsi pendant le brassage et même dans la bière, telle qu'elle avait été produite primitivement par la torréfaction; mais il faut pour cela que la température à laquelle la matière gommeuse a été obtenue, ait été suffisamment élevée pour qu'elle ait perdu entièrement le caractère de l'amidon en se transformant en une substance d'une couleur jaune clair qui soit complétement soluble dans l'eau : on doit alors s'abstenir de l'exposer à une température encore plus élevée.

» La substance gommeuse obtenue par torréfaction qui ne se transforme pas entièrement en sucre par l'action d'une infusion de malt, subit cette transformation en quelques instants par la digestion avec l'acide sulfurique. Je ne me suis cependant pas assuré par l'expérience si cette transformation était complète; mais cela me paraît douteux.

» On voit par là quelle influence une forte dessiccation du malt peut avoir sur la qualité de la bière.

» Il était important de savoir si la dextrine telle qu'on l'obtient en traitant l'amidon par une infusion de malt et celle que l'on prépare en traitant l'amidon par un acide, ne sont qu'une même substance, et de connaître les propriétés qu'elle partage avec la substance gommeuse obtenue par torréfaction. La dernière question est évidemment d'une grande importance pour l'étude de la fabrication de la bière. En effet, on trouve

Sous le microscope, il présente l'aspect de fines granulations. Il est très-soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool absolu, insoluble dans l'eau. Toutefois, si on l'agite avec l'eau, il fournit une liqueur opalescente, semblable à une émulsion faible. Le glucose stéarique réduit le tartrate cupro-potassique. Au contact de l'acide sulfurique concentré, il prend immédiatement une coloration rougeâtre qui devient presque aussitôt violacée, puis noirâtre. Traité par un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, il se décompose lentement, et produit de l'éther stéarique, un glucose fermentescible et quelques flocons de matières humoïdes.

Lorsqu'on chauffe à 100°, pendant cinquante ou soixante heures, l'acide butyrique avec le glucose ordinaire préalablement déshydraté, on obtient le *glucose butyrique*, $C^{28}H^{22}O^{14}$. Le glucose butyrique est un liquide neutre, oléagineux, épais, jaunâtre, très-soluble dans l'éther et dans l'alcool aqueux, un peu soluble dans l'eau. Il est excessivement amer. Il tache le papier d'une manière permanente à la façon des huiles. Il possède une odeur spéciale, aromatique, d'ailleurs extrêmement faible, même à chaud. Cette odeur présente de l'analogie

dans la bière deux substances gommeuses : l'une qui est précipitable par le sous-acétate de plomb seul ; l'autre qui n'est précipitable que par le sous-acétate de plomb et l'ammoniaque, précisément comme cela se présente dans le vin : dans ce dernier, il ne m'a du reste pas été possible de distinguer suffisamment ces deux sortes de substances gommeuses.

» Bien que ce point méritât peut-être un examen plus approfondi, je me bornerai seulement à ce qui suit :

» On chauffe l'empois de fécule de pomme de terre avec l'acide sulfurique étendu jusqu'à ce que l'iode ne colore plus en bleu une portion du mélange que l'on essaye à plusieurs reprises. - On fait refroidir la liqueur aussi vite que possible ; on sursature ensuite l'acide sulfurique par la baryte : on fait passer de l'acide carbonique dans la liqueur pour séparer l'excès de baryte ; on chauffe pour séparer le carbonate de baryte. On filtre ; on chauffe pour séparer le carbonate de baryte dissous, puis on filtre de nouveau. On évapore, on précipite par l'alcool ; on recueille le précipité et on le lave avec de l'alcool pour séparer tout le sucre. La dextrine que l'on obtient ainsi est très-pure

» La fécule de pomme de terre peut être aussi transformée en dextrine au moyen d'une infusion de malt d'orge que l'on a préalablement rendue claire en la filtrant. Pour y arriver, on fait bouillir la dissolution jusqu'à ce que l'acide ne colore plus en bleu une partie du mélange ; on évapore ensuite au bain-marie, on filtre, et l'on évapore la liqueur filtrée jusqu'à consistance de sirop épais. Comme dans la préparation de la dextrine au moyen de l'acide sulfurique, on sépare le sucre au moyen de l'alcool. La dextrine ainsi obtenue contient des traces des sels et des substances albumineuses du malt.

» Les deux espèces de dextrines avaient été préparées avec soin et étaient aussi pures que possible. Leurs dissolutions aqueuses, par comparaison avec une dissolution de substance gommeuse obtenue par torréfaction, se comportaient de la manière suivante :

» Une dissolution d'iode dans l'iodure de potassium ne colorait pas la dextrine I obtenue au moyen de l'infusion de malt ; mais elle faisait prendre une coloration d'un

avec celle de la monobutyrine. Le glucose butyrique retient opiniâtrément une certaine quantité d'eau qu'il est difficile de chasser sans altérer la combinaison. Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose en développant une odeur de caramel, puis il brûle sans laisser de cendres sensibles. Le glucose butyrique réduit le tartrate cupro-potassique et noircit immédiatement au contact de l'acide sulfurique froid. Traité par l'acide sulfurique avec le concours d'une douce chaleur, il se résout en acide butyrique et en glucose fermentescible; en même temps, il se produit un peu de matière ulmique. Un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique change le glucose butyrique, soit à froid, soit à 100°, en éther butyrique et en glucose fermentescible.

Le glucose déshydraté, chauffé à 100° pendant cinquante heures avec de l'acide acétique cristallisable, donne le *glucose acétique*, $C^{36}H^{22}O^{22}$. Le glucose acétique est un liquide neutre, huileux, incolore ou à peine jaunâtre, soluble dans l'éther, dans l'alcool et dans l'eau. Cependant, il ne se mêle pas en toutes proportions avec ce dernier dissolvant. Sa solution aqueuse concentrée est précipitée par le chlorure de calcium; et, à la suite de l'addition de ce sel, le glucose acétique surnage sous

beau rouge foncé à la dextrine II obtenue au moyen de l'acide sulfurique, et à la substance gommeuse III obtenue par torréfaction.

» A 40° environ, la coloration rouge fleur de pêcher de la substance gommeuse obtenue par torréfaction disparaît, mais elle reparaît par le refroidissement, comme la coloration bleue de l'amidon. Je n'ai pas fait la même expérience pour l'autre substance gommeuse. Pour l'amidon, la température de 72° présente une importance spéciale : en effet, c'est la température à laquelle les grains d'amidon se transforment en empois, et c'est en outre à cette même température que l'iodure d'amidon perd sa coloration et que l'action de la diastase sur l'amidon, qui a pour résultat de transformer ce dernier en dextrine et en sucre, présente la plus grande force : la température de 72° est donc évidemment celle à laquelle l'amidon perd ses caractères chimiques, momentanément toutefois, si un autre agent n'est pas mis en jeu. Pour la dextrine, cette température paraît être celle de 44°.

» Lassaigne avait déjà observé la coloration de la substance gommeuse obtenue par torréfaction.

» Gélis dit que cette coloration n'a pas lieu lorsque la substance gommeuse obtenue par torréfaction est exempte de dextrine.

» Examinons maintenant l'action des autres réactifs sur ces trois sortes de dextrines.

» Le sous-acétate de plomb (bibasique) ne précipite que le I.

» Le sous-acétate de plomb (tribasique) ne produit, comme le précédent, aucun précipité avec le II, ni avec le III. Le précipité produit par ces deux réactifs avec le I se redissout dans un excès du précipitant.

» Le chlorure d'étain ne produit de précipité dans aucun des trois.

» L'eau de baryte produit un précipité très-abondant avec le III et un précipité très-peu considérable avec les deux autres.

» L'eau de chaux ne précipite aucun des trois (dans le I, une partie des phosphates du malt se précipite).

» Le sulfate de sesquioxyde de fer ne produit de modification dans aucun des trois.

» Le nitrate de protoxyde de mercure ne produit aucune trace de précipité dans

forme huileuse. Le glucose acétique possède une amertume extraordinaire, et qui rappelle celle de certaines poires gâtées. Il présente une odeur faible, mais spéciale, et comparable à celle des huiles du blé. Par l'action de la chaleur, le glucose acétique jaunit fortement, développe une odeur de caramel; puis il bout, s'enflamme et brûle sans résidu. Il réduit le tartrate cupro-potassique. Il noircit immédiatement sous l'influence de l'acide sulfurique concentré. Abandonné au contact de l'atmosphère, il ne tarde pas à acquérir une réaction acide. L'acide sulfurique dilué le dédouble lentement à 100° en acide acétique et en glucose. Une portion de cette dernière substance se trouve changée en matières brunes. Traité à une douce chaleur par un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, le glucose acétique se décompose lentement, et produit de l'éther acétique et du glucose fermentescible.

Quand on chauffe à 100° pendant cinquante heures le glucose déshydraté avec de l'acide benzoïque, on obtient du *glucose benzoïque*, $C^{40}H^{18}O^{14}$. Le glucose benzoïque est un liquide neutre, peu fluide, doué d'un goût piquant et un peu amer; il est soluble dans l'éther et dans l'alcool, un

le II et précipite au contraire très-abondamment les dissolutions concentrées de I et de III.

» L'acide tannique produit dans le I des traces de précipité (provenant de la matière albumineuse du malt) ; dans le II et le III, il ne produit rien.

» Le silicate de potasse ne donne de précipité dans aucun des trois.

» La liqueur cuivrique d'épreuve est réduite par tous les trois : pour le I et II, il est nécessaire de chauffer pendant un temps un peu plus long que pour le sucre ; pour le III, il faut chauffer pendant un temps beaucoup plus long.

» L'azotate d'argent ne produit de précipité dans aucun des trois (il faut cependant en excepter le I, dans lequel il se précipite une petite quantité de chlorure d'argent à cause de la présence d'une petite quantité de chlorure de sodium provenant du malt).

» Le chlorure d'or ne produit de précipité ni dans le I, ni dans le II, tandis qu'il détermine, dans une dissolution concentrée du III, un abondant précipité d'une belle couleur rouge fleur de pêcher.

» Le borax n'exerce aucune action.

» En les faisant chauffer avec un acide, tous les trois se transforment en sucre de fruits.

» Si on les fait chauffer avec une dissolution de potasse, le I et le II se colorent d'abord en jaune, puis en brun ; pour le III, qui est déjà tant soit peu jaunâtre, on ne peut pas faire la même distinction.

» En comparant ces réactions, on s'aperçoit que l'on est en présence de trois substances entièrement différentes qui ont été cependant désignées par un même nom ; on doit donc faire disparaître de la science la dénomination de *dextrine* et faire cesser une confusion regrettable.

» Gélis a trouvé, pour la composition de la substance gommeuse obtenue par torréfaction, $C^{12}H^{9}O^{9}$; lorsqu'elle est combinée avec la baryte, il lui attribue la composition suivante : $C^{48}H^{36}O^{36} + 2BaO$; combinée avec l'oxyde de plomb, elle présente la composition suivante : $C^{48}H^{36}O^{36} + PbO$. »

peu soluble dans l'eau. Il produit sur le papier des taches permanentes. Par l'action de la chaleur, le glucose benzoïque dégage une odeur de caramel, puis il brûle en laissant quelques traces de cendres. Il réduit le tartrate cupro-potassique. Il noircit à froid sous l'influence de l'acide sulfurique concentré. Traité par un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool, avec le concours d'une douce chaleur, il se dédouble en produisant de l'éther benzoïque et du glucose fermentescible.

En chauffant à 100° pendant plusieurs jours un mélange de sucre de canne, d'éther bromhydrique et de potasse, en ouvrant ensuite le tube, en agitant le contenu avec de l'éther, en évaporant la dissolution éthérée et en desséchant le produit dans le vide, avec le concours d'une faible chaleur, on obtient l'*éthylglucose*, $C^{20}H^{18}O^{10}$. L'éthylglucose est une huile colorée, presque insoluble dans l'eau, douée d'une saveur amère et d'une odeur faible, analogue à celle du vieux papier. Cette huile est complétement fixe. Si l'on agite sa dissolution éthérée avec du noir animal, l'éthylglucose se décolore; mais il est retenu presque en totalité par l'agent employé. L'éthylglucose réduit le tartrate cupro-potassique. Traité par l'acide sulfurique dilué avec le concours du temps et d'une douce chaleur, il se décompose en régénérant de l'alcool, du glucose fermentescible et quelques flocons bruns et humoïdes.

(M. Berthelot.)

Si l'on fait bouillir le glucose avec des acides étendus, on le transforme en un acide ulmique cristallin et en ulmine. L'acide ulmique qui se forme, est soluble dans l'alcool, tandis que l'acide ulmique ordinaire ne s'y dissout pas. Il se produit en même temps de l'acide formique. Toutefois l'acide formique ne prend naissance que lorsque l'expérience se fait au contact de l'air. (M. Malaguti.)

L'acide azotique change le glucose en acide oxalique et en acide oxysaccharique.

Le glucose s'unit moins facilement avec les bases que le sucre de canne : quand on traite le glucose par une dissolution chaude de potasse, la liqueur se colore en brun, répand une odeur de sucre brûlé, et il se forme des produits acides (*acides glucique* et *mélassique*) qui restent combinés avec la potasse. Cependant M. Péligot, qui a examiné avec le plus grand soin les propriétés chimiques des sucres, a pu obtenir :

1° Le *glucosate de baryte*, en faisant réagir l'une sur l'autre les dissolutions de baryte et de glucose dans l'esprit de bois. Le glucosate de baryte a pour formule $(BaO)^3,2C^{12}H^{12}O^{12},4HO$.

2° Le *glucosate de chaux* $(CaO)^3,2C^{12}H^{12}O^{12},4HO$ en précipitant par l'alcool une dissolution de chaux dans le glucose.

3° Le *glucosate de plomb* $(PbO)^3,C^{12}H^9O^9,4HO$, en précipitant le glucose par l'acétate de plomb ammoniacal.

Le glucose se combine avec le sel marin (M. Calloud). On prépare cette combinaison en saturant par le sel marin une dissolution con-

centrée de glucose ; la liqueur laisse déposer des cristaux qui sont des pyramides doubles à six pans. Le glucosate de sel marin a pour formule $2C^{12}H^{12}O^{12},NaCl,2HO$ (M. Péligot). Sa saveur est tout à la fois sucrée et salée. Cette combinaison perd 2 équivalents d'eau lorsqu'on la chauffe à 100°. A 160°, le glucosate de sel marin perd encore 1 équivalent d'eau, et devient $C^{24}H^{23}O^{23},NaCl$. Le sel marin remplace donc 1 équivalent d'eau.

Le peroxyde de plomb convertit le glucose en un mélange de formiate et de carbonate de plomb. Il se dégage en même temps de l'acide carbonique. (M. Sturenberg.)

Le glucose réduit certaines dissolutions métalliques, telles que le sulfate et l'acétate de cuivre, l'azotate de protoxyde de mercure, le bichlorure de mercure, l'azotate d'argent et le chlorure d'or.

M. Frommherz a reconnu que le glucose réduit facilement, à la température de 100°, le tartrate de cuivre en dissolution dans la potasse, tandis que le sucre de canne n'agit pas sur ce réactif : il s'est servi de ce caractère pour distinguer les deux sucres. En s'appuyant sur cette réaction, M. Barreswil a fait connaître un procédé fort ingénieux de dosage des sucres qui sera décrit plus loin.

Le glucose se transforme, sous l'influence d'un ferment convenable, en alcool, en acide carbonique et en eau, comme le représente l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}} = 4CO^2 + \underbrace{2(C^4H^6O^2)}_{\text{Alcool.}} + 2HO.$$

Il est nécessaire, pour que cette conversion s'accomplisse, que le ferment soit légèrement acide : on a d'ailleurs reconnu que les acides tartrique, citrique et malique favorisent la fermentation du glucose.

On trouve parfois dans les liquides fermentés une certaine quantité d'alcool amylique, d'alcool butylique et d'alcool propylique.

La présence de ces différents composés semble indiquer que, dans certains cas, la fermentation du glucose dévie de sa marche normale ; mais on ne connaît pas encore sous quelles influences s'opèrent ces diverses transformations. Nous nous bornerons donc à constater par les formules suivantes les rapports qui existent entre la composition du glucose et celle de ces alcools :

$$\underbrace{2C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}} - 8CO^2 = \begin{cases} C^4H^6O^2 \ldots \text{Alcool vinique ordinaire.} \\ 2C^6H^8O^2 \ldots \text{Alcool propylique.} \\ 6HO. \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} 2C^8H^{10}O^2 \ldots \text{Alcool butylique.} \\ 8HO. \end{cases} \quad \text{ou} \quad \begin{cases} C^6H^8O^2 \ldots \text{Alcool propylique.} \\ C^{10}H^{12}O^2 \ldots \text{Alcool amylique.} \\ 8HO. \end{cases}$$

Le glucose peut, sous l'influence des ferments, éprouver la fermentation lactique, la fermentation butyrique et la fermentation visqueuse.

Lorsque le glucose subit ce dernier mode de transformation, il donne naissance à une certaine quantité de mannite.

M. Lowenthal a indiqué, pour reconnaître le glucose, un réactif composé de perchlorure de fer, de carbonate et de tartrate de soude. Le liquide conserve sa limpidité lorsqu'il est porté à l'ébullition ; mais la plus petite quantité de glucose le colore en brun : au bout de quelques instants, la liqueur se trouble, et bientôt elle abandonne un dépôt volumineux de peroxyde de fer.

Ce réactif est préparé en faisant, d'une part, une dissolution contenant : acide tartrique, 60 parties ; carbonate de soude, 120 parties ; eau distillée, 250 parties ; d'autre part, une dissolution renfermant : carbonate de soude, 120 parties ; eau distillée, 250 parties. On mêle ces deux dissolutions et l'on ajoute 5 à 6 grammes de perchlorure de fer cristallisé. On fait bouillir pendant quelques minutes et l'on filtre. Le liquide, d'une couleur jaune, se conserve sans altération, même à la lumière.

ÉTAT NATUREL. — MODE DE PRODUCTION. — Le glucose existe tout formé dans l'organisation végétale. On peut l'extraire du miel ; il se trouve dans tous les fruits acides, et principalement dans le raisin ; c'est lui qui forme cette poussière blanche et cristalline qui recouvre les pruneaux et les figues. On l'obtient d'une manière générale en soumettant les matières neutres, le ligneux, l'amidon, les gommes, à l'action des acides faibles. On trouve aussi le glucose dans l'organisation animale ; il existe dans l'urine des diabétiques.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LE GLUCOSE.

Lorsqu'on chauffe le glucose ordinaire de 100° à 110°, on lui enlève facilement 2 équivalents d'eau, c'est-à-dire 9 pour 100 de son poids, sans le décolorer d'une manière notable. Si l'on élève la température jusqu'à 170°, de manière à chasser une nouvelle quantité d'eau représentant 2 équivalents, on obtient une masse plus ou moins colorée, suivant que la chaleur a été appliquée avec plus ou moins de précaution. Cette masse contient divers produits. Elle est formée, pour la plus grande partie, d'une substance incolore, à peine sucrée, qui se distingue des sucres en ce que, ne fermentant pas directement, elle peut redevenir fermentescible en se transformant en glucose par l'action des acides étendus. Elle contient en outre une petite quantité de diverses substances analogues à celles qui constituent le caramel et des quantités variables de sucre indécomposé.

On peut toujours, au moyen des ferments, constater la présence de la substance nouvelle, que nous désignerons sous le nom de *glucosane*. Mais il n'est pas facile de l'obtenir à l'état isolé, car on détruit bien par la

fermentation le sucre qui l'accompagne, mais le charbon ne sépare qu'imparfaitement les produits caramétiques. Toutefois les conditions dans lesquelles cette substance prend naissance, et les données de l'analyse, prouvent que sa composition doit être représentée par la formule $C^{12}H^{10}O^{10}$.

Cette substance est dextrogyre, mais le nombre qui représente son pouvoir rotatoire est un peu inférieur à celui du glucose, dont elle provient, et par conséquent bien éloigné du chiffre élevé qui caractérise la dextrine.

Nous avons fait remarquer que, outre la glucosane, il se produit, par l'action de la chaleur sur le glucose, des produits analogues aux dérivés du sucre cristallisable. Il n'y a cependant pas identité, mais l'analogie est très-grande.

Lorsqu'on chauffe le glucose, il se dégage une quantité d'eau plus considérable que lorsqu'on opère sur le sucre de canne, ce qui rend l'opération plus difficile à conduire ; tout se passe cependant à peu près de la même manière, mais les produits sont beaucoup plus fusibles.

On obtient encore trois produits analogues à la caramélane, à la caramélène et à la caraméline qui ont été obtenues avec le sucre, et que, par cette raison, on a désignées sous les noms de *caramélane*, *caramélène*, *caraméline du glucose*. Leurs couleurs, quoique un peu plus sombres, sont à peu près semblables à celles des dérivés du sucre cristallisable.

Ces corps pourraient être confondus avec ceux résultant du sucre cristallisable : c'est en cherchant à les isoler les uns des autres que l'on aperçoit les différences. Ces différences sont peu tranchées et tiennent principalement aux solubilités, qui, dans les produits du glucose, se confondent en quelque sorte en rendant leur séparation très-difficile. En général, la solubilité dans l'eau des corps dérivés du glucose est plus grande que celle des dérivés du sucre, et la solubilité dans l'alcool est moindre. Ainsi l'alcool concentré n'enlève presque rien au caramel de glucose et précipite de sa dissolution aqueuse la presque totalité des principes colorés : lorsque, par suite, on cherche à séparer la caramélane et la caraméline de glucose, on n'obtient que des mélanges variables.

La dissolution aqueuse du caramel de glucose, traitée par l'alcool absolu, donne un précipité qui ne se sépare pas aussi facilement que le précipité, fourni par le caramel de sucre dans les mêmes conditions ; il tombe le plus souvent au fond du vase sous la forme d'un sirop épais et noir, et lorsqu'il a été recueilli, il ne peut être conservé en poudre, parce qu'il se ramollit facilement à l'air. Ce précipité est un mélange, et donne avec les acétates de plomb et la baryte des précipités de compositions variables.

Quant à la caraméline de glucose, à en juger par la manière dont se comportent les produits dont la cuite a été très-avancée, elle paraît exister à différents états comparables aux états correspondants, que nous avons distinguées dans l'étude de la caraméline du sucre ; seulement ici la modification insoluble dans tous les réactifs ordinaires est remarquable en ce

que, pour la modifier, il n'est pas nécessaire de l'action de l'eau bouillante : il suffit, en effet, de la laisser pendant quelque temps soumise à l'action de l'eau froide pour qu'elle s'y dissolve en passant probablement à la modification soluble dans l'eau. Il résulte de cette propriété que l'eau ne peut plus être employée, comme dans le cas du sucre, pour séparer un mélange de caramélène et de caraméline de glucose, ce qui apporte un obstacle de plus à l'étude de ces produits. (GÉLIS.)

FABRICATION DU GLUCOSE ET DU SIROP DE FÉCULE.

Le glucose existe tout formé, comme nous l'avons dit, dans la plupart des fruits sucrés, et notamment dans le raisin. Dans les années 1810, 1811 et 1812, on l'a extrait, sur plusieurs points de la France, du raisin blanc sous forme de sirop destiné à remplacer le sucre de canne dont le prix était très élevé. On saturait les acides du raisin avec de la craie, et l'on mettait le moût en contact avec du sulfite de chaux pour éviter sa fermentation. Ce moût filtré était soumis à une prompte évaporation jusqu'à 20° ; on le laissait refroidir et reposer pendant vingt-quatre heures pour qu'il déposât les sels de chaux qu'il pouvait contenir ; on décantait, et on le soumettait à une nouvelle évaporation pour l'amener à 32° de l'aréomètre Baumé. Ce sirop, amené à la densité de 45°, ne tardait pas à déposer des cristaux de glucose.

Le sirop de raisin bien préparé était ambré, clair, agréable au goût, notablement moins sucré que le sirop de sucre, mais assez cependant pour satisfaire à beaucoup de besoins domestiques, et principalement à ceux des hôpitaux du Midi, où l'on a préparé ce sirop en assez grande quantité.

Nous rappellerons ici que, par la réaction de la diastase sur l'amidon au moyen de l'orge germée, le brasseur produit la quantité de glucose qui est nécessaire à la fabrication de la bière.

Le glucose s'obtient dans l'industrie en faisant réagir l'acide sulfurique sur la fécule. On verse dans une cuve couverte contenant de l'eau aiguisée d'un centième d'acide sulfurique et chauffée à la vapeur de manière à obtenir une température de 100° à 104°, de l'eau à 58° qui tient de la fécule en suspension. Cette opération doit être faite de manière que la température ne soit pas ralentie, pour que la réaction de l'acide sur la fécule soit presque instantanée et qu'il ne se forme pas d'empois. Pour 500 kilogrammes de fécule, on emploie 10 kilogrammes d'acide sulfurique et 1000 kilogrammes d'eau.

Lorsque toute la fécule a été versée dans la cuve, la liqueur doit rester claire, et, après vingt ou vingt-cinq minutes d'ébullition, la conversion de la fécule en glucose est accomplie.

On soutire la liqueur et l'on y projette par petites portions de la craie qui sature l'acide sulfurique. On laisse reposer jusqu'à ce que le sulfate de chaux soit précipité ; on décante et l'on évapore rapidement la dissolution jusqu'à ce qu'elle marque 32° à l'aréomètre Baumé : la liqueur

abandonne pendant cette évaporation du sulfate de chaux, dont on débarrasse le sirop en le laissant déposer dans des réservoirs. Ce sirop est amené par une cuite rapide à la densité de 45° ; par le refroidissement, il se prend en une masse blanche, amorphe, qui constitue le sucre d'amidon du commerce. Dans cet état, il est comme savonneux et se dissout assez difficilement dans l'eau.

On obtient en grand le glucose pur et granuleux en suivant un procédé qui est dû à M. Fouchard. Au lieu d'évaporer le sirop à 45°, on arrête l'évaporation lorsque la liqueur marque 30° seulement, puis on la coule dans des tonneaux défoncés d'un côté, et dont l'autre fond est percé de plusieurs trous bouchés avec des fossets : on voit, au bout de quelques jours, des cristaux de glucose se former dans la liqueur ; ces cristaux augmentent, et bientôt on peut enlever successivement les fossets pour faire écouler la mélasse.

Lorsque l'égouttage est terminé, on enlève les cristaux ; on les porte dans une étuve garnie d'épaisses tablettes de plâtre qui absorbent le sirop ; un courant d'air à 25° achève la dessiccation.

Le glucose ainsi granulé est beaucoup plus pur que le glucose en masse. En effet, les substances étrangères qui donnent au glucose en masse son aspect gras, et souvent une saveur amère, sont entraînées dans les mélasses. Il est à craindre, du reste, qu'on ne profite de ce perfectionnement dans la fabrication du glucose pour falsifier les cassonades. Lorsqu'on soupçonne cette falsification, on peut la reconnaître par le réactif de M. Frommherz. Si, dans une dissolution alcaline de tartrate de potasse et de cuivre, on verse du sirop de sucre de canne, il ne se manifeste aucun changement ; mais la plus petite quantité de glucose détermine un précipité jaune de protoxyde de cuivre hydraté qui passe bientôt à l'état de protoxyde rouge anhydre.

Pour préparer le glucose dans les laboratoires, on introduit dans un grand flacon 1000 parties d'eau, 10 parties d'acide sulfurique et 400 parties d'amidon, puis on fait passer dans la liqueur un courant de vapeur d'eau qui échauffe peu à peu le liquide et le porte à la température qui détermine l'action de l'acide sur l'amidon ; on voit bientôt la liqueur s'éclaircir complétement : la saccharification est opérée quand l'iode a cessé de colorer la dissolution. On sature la liqueur par la craie, on filtre pour séparer le sulfate de chaux, et l'on évapore jusqu'à consistance sirupeuse : au bout de quelques jours, le glucose se prend en une masse cristalline.

Sucre de chiffons. — Pour obtenir le glucose au moyen des chiffons, on fait réagir 17 parties d'acide sulfurique concentré sur 12 parties de chiffons réduits en petits morceaux. L'acide sulfurique doit être ajouté par petites portions pour éviter l'élévation de température. On abandonne le mélange à lui-même pendant deux jours ; on l'étend ensuite d'une grande quantité d'eau ; on fait bouillir pendant huit à dix heures ; on sature par la craie, on filtre, on évapore jusqu'à consistance sirupeuse, et on laisse cristalliser le résidu. (M. Braconnot.)

Sucre de diabète. — L'urine des diabétiques contient souvent une quantité considérable de glucose. Les diabétiques peuvent rendre jusqu'à 18 litres d'urine par vingt-quatre heures : chaque litre contient souvent 85 grammes de sucre. Pour retirer le sucre de l'urine, il suffit d'évaporer ce liquide au bain-marie et de reprendre à l'ébullition le résidu par l'alcool à 94°, qui dissout le glucose. La liqueur alcoolique est décolorée par le charbon animal ; on l'amène à consistance sirupeuse : elle ne tarde pas à abandonner des cristaux de glucose que l'on purifie par des cristallisations réitérées.

Le foie des diverses espèces animales, et en particulier le foie de l'homme, contient du glucose que la levûre de bière transforme rapidement en alcool et en acide carbonique. (MM. Barreswil et Bernard.)

Quand on pique avec une aiguille le quatrième ventricule du cerveau d'un chien ou d'un lapin, le sang et les urines de ces animaux se chargent, au bout de quelques minutes, d'une quantité notable de sucre (Bernard). Comme ce sucre et celui que l'on retire du foie n'ont pas jusqu'à présent été obtenus à l'état de pureté, on ignore s'ils sont identiques avec le sucre de diabète ou si l'on doit les rapporter à une autre variété.

Sucre de miel. — Lorsqu'on traite le miel par l'alcool froid, on dissout une substance sirupeuse et incristallisable, et il reste du glucose qu'il est facile de purifier par des cristallisations dans l'alcool aqueux.

Le nom de *glucose*, appliqué jadis au sucre de raisin seulement, désigne aujourd'hui toute une série de sucres distincts, jouissant des propriétés suivantes : Ils fermentent directement au contact de la levûre de bière ; les alcalis puissants les détruisent à 100° et même à froid : ils réduisent le tartrate cupro-potassique ; séchés à 110°, ils sont isomères et répondent à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$. (Berthelot.)

Ce sont, outre le glucose de raisin, le glucose lévogyre ou lévulose, le glucose lactique ou galactose, le glucose inactif et probablement divers autres dont la nature n'a pas encore été distinguée avec certitude.

Ces corps diffèrent par leur cristallisation, par la valeur de leur pouvoir rotatoire, par les modifications qu'ils éprouvent sous l'influence de la chaleur et des acides, par la nature de leurs combinaisons avec l'eau, les bases, le sel marin, par la formation de l'acide mucique, etc.

ACIDE GLUCIQUE. $C^{12}H^8O^8,3HO$.

C^{12}	900,00		42,10
H^8	100,00		4,67
O^8	800,00		37,42
$3HO$	337,50		15,81
	2137,50		100,00

L'acide glucique, connu également sous le nom d'*acide kalisaccharique*,

a été découvert par M. Péligot. Lorsqu'on dissout la chaux dans le glucose, on obtient une liqueur alcaline ; en abandonnant pendant quelque temps cette dissolution à elle-même, elle perd peu à peu sa réaction alcaline, devient neutre, et la chaux qui s'y trouve, n'est plus précipitable par l'acide carbonique. Le glucose s'est transformé en acide glucique que l'on peut isoler facilement en précipitant son sel de chaux par l'acide oxalique. En rapprochant la formule du glucose anhydre, $C^{12}H^{12}O^{12}$, de la formule de l'acide glucique, $C^{12}H^{8}O^{8}$, on voit que, en se transformant en acide glucique, le glucose a perdu simplement 4 équivalents d'eau. L'acide glucique est très soluble dans l'eau, déliquescent, incristallisable ; sa saveur est franchement acide. Au contact de l'air, il devient brun et donne naissance à de l'*acide apoglucique*, $C^{18}H^{9}O^{9},HO$. Soumis à une température de 100°, il est décomposé ; il se colore fortement en brun en dégageant beaucoup d'eau. La dissolution de cet acide brunit par une ébullition prolongée. Tous les glucates sont solubles dans l'eau : le sel de plomb a pour formule $(PbO)^{3},C^{12}H^{8}O^{8}$.

ACIDE MÉLASSIQUE. $C^{24}H^{12}O^{10}$.

C^{24}	1800,00		61,01
H^{12}	150,00		5,08
O^{10}	1000,00		33,91
	2950,00		100,00

Lorsqu'on fait réagir un excès d'alcali sur le glucose, il se produit un acide brun qui a été nommé *acide mélassique* par M. Péligot. La réaction des bases sur le glucose se fait quelquefois avec une telle énergie, qu'en mêlant des dissolutions bouillantes de glucose et de baryte, une partie de la liqueur se trouve projetée hors du vase : il est probable que l'oxygène de l'air intervient dans cette réaction. En ajoutant un acide dans la liqueur noire qui résulte de l'action des bases sur le glucose, on obtient un dépôt noir floconneux d'acide mélassique. Cet acide est insoluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool. Il forme, avec les alcalis, des sels bruns, solubles et incristallisables. Les autres mélassates sont insolubles.

L'acide mélassique présente, comme on le voit, une grande analogie avec l'acide ulmique.

LÉVULOSE (SUCRE DE FRUITS LÉVOGYRE, SUCRE INCRISTALLISABLE). $C^{12}H^{12}O^{12}$.

Le lévulose existe dans le raisin, la cerise, la groseille, la fraise, et en général dans la plupart des fruits mûrs et acides ; il s'y trouve en général associé à poids égaux avec le glucose ordinaire. Ce même mélange à poids égaux de lévulose et de glucose ordinaire constitue le sucre interverti (DUBRUNFAUT, BUIGNET) ; enfin, le lévulose peut être obtenu à l'état de pureté, en modifiant par les acides l'inuline, principe isomérique

avec l'amidon, qui est contenu dans les racines d'aunée, de dahlia, de colchique, etc. (M. BOUCHARDAT.)

Le lévulose est sirupeux, déliquescent, incristallisable, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool aqueux, insoluble dans l'alcool absolu. Sa saveur sucrée est plus prononcée que celle du glucose ordinaire.

Le lévulose réduit la liqueur de Fehling proportionnellement à son poids et son pouvoir réducteur est égal à celui du sucre de raisin dextrogyre. Le lévulose dévie à gauche le plan de polarisation. Son pouvoir rotatoire, rapporté à la teinte de passage et à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$, est égal à 106° à la température de 15°. Ce pouvoir diminue de 0,75 environ pour chaque degré d'élévation de température au-dessus de + 15°, et augmente de la même quantité pour chaque degré d'abaissement au-dessous de 15°. (MM. DUBRUNFAUT, BUIGNET).

Les acides étendus ne paraissent pas modifier le lévulose à 100°.

Le lévulose forme avec la chaux un composé très peu soluble qui renferme 3 équivalents de chaux pour 1 équivalent de lévulose.

Les propriétés chimiques du lévulose et du glucose ordinaire ne sont point exactement les mêmes, ce qu'il est facile de vérifier en s'assurant que ces deux principes résistent inégalement à l'influence des réactifs. En effet, si l'on traite par les alcalis ou par les ferments le mélange de ces deux substances, c'est-à-dire le sucre interverti, on voit d'abord disparaître le glucose ordinaire, tandis que le lévulose ne se détruit qu'en dernier lieu. Au contraire, l'action destructrice de la chaleur et celle des acides se portent de préférence sur le lévulose.

(M. BERTHELOT.)

Pour isoler le sucre interverti, on sature par du carbonate de chaux le suc acide du raisin, des groseilles, des prunes, etc., etc.; on ajoute à la liqueur de l'albumine ou blanc d'œuf, qui, en se coagulant, entraîne les matières en suspension dans la liqueur et en détermine ainsi la séparation. On évapore le liquide au bain-marie jusqu'à siccité, on reprend le résidu par l'alcool à 0,85 et on dessèche à 100°. L'extrait ainsi obtenu est du sucre incristallisable à peu près pur.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LE LÉVULOSE.

Le lévulose, soumis à l'action de la chaleur, commence à s'altérer à la température de 100°; il se détruit au-dessus de ce terme en passant par les mêmes phases que le glucose ordinaire.

Le lévulose, exposé à l'action de la chaleur dans les mêmes conditions que le glucose, donne des résultats analogues; mais la facile décomposition des produits rend la réaction moins précise et l'examen plus difficile. Cependant la marche des phénomènes peut être nettement constatée.

Le lévulose est ainsi transformé en *lévulosane;* mais cette dernière est mélangée avec différents produits résultant de la décomposition intime du lévulose. (M. GÉLIS.)

DE L'ORIGINE, DE LA NATURE ET DES TRANSFORMATIONS DE LA MATIÈRE SUCRÉE CONTENUE DANS LES FRUITS ACIDES AUX DIFFÉRENTES PHASES DE LA MATURATION.

Parmi les substances qui composent la partie soluble des fruits acides, et qui se retrouvent en dissolution dans leur suc exprimé, le sucre occupe incontestablement le premier rang. Il est si abondant dans la pulpe et dans le parenchyme de consistance variable qui en forme le tissu, qu'en ne tenant pas compte de l'eau, dont la proportion est souvent considérable, il forme à lui seul et en moyenne plus de la moitié du poids des corps solides qui s'y trouvent contenus.

Pendant longtemps on a eu simplement égard à la saveur des fruits; on considérait leur sucre comme analogue et même identique avec le sucre extrait de la canne et de la betterave, et il ne paraissait pas douteux qu'ils pussent se prêter à la même exploitation, si la culture de la canne à sucre venait à perdre de ses avantages ou à diminuer par une cause quelconque.

Bientôt on a reconnu que si ce sucre avait la même saveur que le sucre de canne, et s'il pouvait comme lui éprouver la fermentation alcoolique dans les mêmes circonstances, il était loin cependant d'en présenter les caractères extérieurs et surtout la forme cristalline. Une portion de ce sucre pouvait encore cristalliser, mais sous forme mamelonnée seulement : l'autre portion se maintenait constamment liquide ou amorphe; elle était absolument incristallisable. On devait donc admettre dans les fruits deux sucres nouveaux, entièrement différents du sucre de canne : l'un, le sucre de fruit ou de raisin, car le fait avait été d'abord constaté dans le raisin; l'autre, le sucre liquide ou incristallisable.

Lorsque, plus tard, on est parvenu à changer l'amidon en sucre par la simple action de l'acide sulfurique ou de l'orge germée, on a cherché l'analogie que ce sucre artificiel pouvait présenter avec les espèces précédentes, et l'on a été amené à confondre sous la même dénomination de *glucose*, non-seulement le sucre d'amidon et le sucre de fruit ou de raisin dont nous venons de parler, mais encore une autre espèce de sucre qui s'était révélée dans une maladie particulière désignée sous le nom de *diabète*, et qui présentait, en effet, tous les caractères des deux autres sucres.

Ainsi, les sucres alors connus se rattachaient à deux types principaux doués de propriétés caractéristiques et spéciales : 1° le *sucre de canne* se présentant ou pouvant s'obtenir sous forme de cristaux transparents, d'un volume et d'une régularité remarquables; 2° le *glucose*, ne formant que difficilement des cristaux déterminables, et présentant d'ailleurs une saveur beaucoup moins franche que celle du sucre ordinaire. Chacun de ces deux types pouvait ensuite se modifier dans des circonstances particulières et devenir incristallisable.

Les mêmes divisions subsistent encore aujourd'hui ; mais en considérant le sucre de canne et le glucose comme deux genres distincts, on est forcé de reconnaître que chacun d'eux se subdivise en une multitude d'espèces, dont les différences peuvent être elles-mêmes facilement appréciées, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer. La physique, en effet, en fournissant au chimiste de nouveaux moyens d'investigation, lui a permis de saisir avec certitude des caractères distinctifs que l'analyse ordinaire ne lui avait pas signalés. Pour ne parler que du genre *glucose*, dont toutes ou du moins presque toutes les espèces se ressemblent complétement au point de vue chimique, on a pu les distinguer par la simple observation de leur pouvoir rotatoire, c'est-à-dire par la déviation très-différente qu'ils impriment au plan de polarisation de la lumière. Ainsi on reconnaît aujourd'hui et l'on distingue très-nettement un glucose dextrogyre ou glucose ordinaire, déviant le plan de polarisation vers la droite, et un glucose lévogyre ou lévulose, déviant le plan de polarisation vers la gauche. A la première espèce, se rattachent le glucose de fécule, le glucose de miel, le glucose hépatique, le glucose diabétique, etc., etc. Dans la seconde, au contraire, vient se ranger le sucre incristallisable auquel on donne assez improprement le nom de *sucre de fruits* ou de *glucose de fruits*, en supposant, mais à tort, que c'est ce sucre qui existe dans les sucs des fruits acides.

On ne connaissait cependant pas d'une manière précise la nature du sucre ou des sucres qui constituaient originairement la matière sucrée des fruits acides, les transformations qu'ils subissaient pendant les différentes phases de la maturation, ni la nature du sucre ou des sucres qui existaient dans les fruits mûrs. Des recherches récentes, que l'on doit à M. Buignet, ont conduit sur ce sujet aux conclusions suivantes :

1° Le sucre qui se forme originairement dans les fruits acides, est représenté par la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$; il est identique par ses propriétés et son pouvoir rotatoire avec le sucre de la canne ou de la betterave.

2° Pendant la maturation des fruits, ce sucre subit une influence particulière et se change peu à peu en sucre interverti, $C^{12}H^{12}O^{12}$, identique par ses propriétés et son pouvoir rotatoire avec le sucre qui est obtenu par l'action des acides ou du ferment glucosique sur le sucre de canne. Cette observation est importante, en ce qu'elle nous montre que le mot *sucre de raisin*, appliqué au sucre d'amidon, est une expression impropre. En effet, le sucre contenu dans le raisin est du sucre interverti, déviant de $-26°$ à $+15°$, tandis que le sucre provenant de l'amidon est du glucose dextrogyre, déviant de $+53°$ à la même température.

3° En examinant la matière sucrée à l'époque de la maturité complète, on la trouve différemment constituée, suivant les fruits soumis à l'observation. Tantôt elle se compose de sucre interverti pur et simple, comme dans le *raisin*, la *groseille*, la *figue* ; tantôt elle renferme un mélange en proportions variables de sucre de canne et de sucre interverti, comme dans l'*ananas*, l'*abricot*, la *pêche*, la *prune*, etc.

4° La cause qui préside à ces différences n'est pas, comme on pourrait le croire, l'acidité des fruits. L'expérience montre que les acides organiques, en raison de leur proportion relative, de leur état de dilution, de la faible température à laquelle ils agissent, n'exercent qu'une légère action pour intervertir le sucre de canne en présence duquel ils se trouvent. Il n'existe donc aucun rapport entre l'acidité des fruits et l'altération que présente leur matière sucrée. Le *citron*, dont l'acidité est excessive, offre plus du quart de sa matière sucrée à l'état de sucre de canne, tandis que la *figue*, qui est à peine acide, présente la totalité de sa matière sucrée à l'état de sucre interverti. On trouve de même jusqu'à 70 pour 100 de sucre de canne dans la matière sucrée de l'*abricot*, de la *pêche*, de la *prune de mirabelle*, tandis qu'il n'existe pas une trace de sucre de canne dans le *raisin* et la *cerise*, où l'analyse constate une acidité beaucoup moindre.

5° Les différences que présente la proportion relative des deux sucres paraissent tenir à l'influence d'une matière azotée, jouant le rôle d'un ferment glucosique analogue à celui que M. Berthelot a extrait récemment de la levûre de bière. En écrasant la graine de groseilles et en la traitant par l'eau froide, on obtient un liquide qui intervertit à froid le sucre de canne contenu dans les jus de fruits.

Si, en épuisant une graine par l'eau froide, on en extrait une substance capable d'intervertir le sucre de canne, cela ne veut pas dire que le ferment qui intervertit le sucre dans les fruits acides, provienne nécessairement de la graine. On ne peut rien affirmer encore sur la nature et le véritable siége de ce ferment, mais on peut faire les remarques suivantes qui ne sont pas sans intérêt.

Les fruits qui contiennent toute leur matière sucrée à l'état de sucre interverti, sont précisément ceux dans lesquels la graine nage librement au milieu même de la pulpe. Exemple : le *raisin*, la *groseille*, la *figue*.

Les fruits qui présentent la plus forte proportion de sucre de canne non interverti, sont au contraire ceux dont la graine se trouve séparée de la pulpe par un endocarpe très-consistant, par un noyau osseux. Exemple : la *pêche*, l'*abricot*, les différentes espèces de *prunes*.

Les fruits qui ne renferment qu'une petite quantité de sucre de canne, pour une proportion relativement plus considérable de sucre interverti, sont ceux où l'endocarpe, sans devenir osseux, comme dans le cas précédent, acquiert cependant la consistance d'un cartilage plus ou moins résistant. Exemple : les différentes espèces de *pommes* et de *poires*.

6° L'influence comparée de l'acide et du ferment se trouve rendue manifeste par deux expériences parallèles faites sur un même jus de fruit : l'une dans laquelle le ferment est précipité par l'alcool ; l'autre dans laquelle l'acide est neutralisé par le carbonate de chaux. Dans la première, la matière sucrée subsiste pendant un temps très long sans modification sensible ; dans la seconde, au contraire, elle est totalement transformée, même au bout de vingt-quatre heures.

La même conséquence résulte encore d'expériences faites sur le fruit du bananier; on n'y trouve aucune trace d'acide libre, quelle que soit la période de la végétation à laquelle on examine son suc, et cependant, dans les bananes mûries artificiellement, les deux tiers environ de la matière sucrée se trouvent à l'état de sucre interverti.

7° Il existe entre le sucre de canne et le sucre interverti une affinité tellement étroite, que l'on parvient avec beaucoup de peine à les séparer l'un de l'autre. Ainsi le sucre de canne perd sa faculté de cristalliser, quand il se trouve en présence d'une proportion même très-petite de sucre interverti; le protoxyde de plomb, qui agit très-différemment sur les deux sucres à l'état isolé, exerce la même action sur tous les deux lorsqu'ils se trouvent à l'état de mélange.

8° Le procédé qui réussit le mieux pour isoler le sucre de canne des fruits qui en contiennent, est celui que M. Péligot a indiqué pour l'analyse des mélasses, et qui consiste à former un saccharate de chaux : on sépare ce sel par l'ébullition et on le décompose ensuite par un courant d'acide carbonique. Toutefois, pour obtenir ce sucre à l'état cristallisé et en quantité sensible, il faut avoir soin de répéter les traitements à la chaux et d'ajouter de l'alcool à la solution sirupeuse dont il doit se séparer. A cette double condition, on peut obtenir le sucre cristallisable de la *pêche*, de l'*abricot*, de la *prune de mirabelle*, de la *pomme*, etc.

9° L'abondance avec laquelle l'amidon se trouve répandu dans le règne végétal, fait supposer qu'il est la véritable source de la matière sucrée dans les fruits. Sa présence peut être décelée dans les fruits verts (M. Payen). D'un autre côté, le sucre auquel l'amidon donne naissance, dans les transformations artificielles que nous pouvons lui faire subir, est un glucose dextrogyre à pouvoir rotatoire $= + 33°$, tandis qu'il résulte des expériences faites sur les fruits acides que le sucre qui s'y trouve, est du sucre de canne totalement ou partiellement interverti.

10° Il existe dans les fruits verts un principe particulier doué de la faculté d'absorber l'iode avec plus d'énergie que l'amidon, et de former avec ce métalloïde un composé parfaitement incolore. Ce principe est de nature astringente et paraît se rapprocher des tannins par la plupart de ses propriétés. Son dosage peut être établi avec autant de facilité que celui de la matière sucrée elle-même. On reconnaît, en pratiquant ce dosage aux diverses époques de la maturité, que la proportion de cette substance diminue progressivement à mesure que la quantité de la matière sucrée augmente. Ce principe astringent n'existe plus dans les fruits mûrs.

11° En ajoutant à un suc de fruit vert autant d'iode qu'il en peut absorber, il se forme bientôt un précipité par la combinaison de l'iode avec la matière astringente. Si l'on recueille ce précipité et si on le lave avec le plus grand soin pour le débarrasser de tout ce qu'il peut retenir de soluble, on constate qu'il produit du sucre sous l'influence des acides étendus et d'une température convenable.

12° Le sucre que le tannin de la noix de galle fournit par l'action de l'acide sulfurique moyennement concentré et d'une température convenable est un glucose dextrogyre, ayant exactement le même pouvoir rotatoire que le glucose d'amidon. Le sucre que fournit le tannin des fruits verts, dans les mêmes conditions, est également du glucose dextrogyre identique avec le sucre d'amidon.

Le tannin, sous ce rapport, ne se prête donc pas mieux que l'amidon à une théorie satisfaisante sur l'origine du sucre dans les fruits.

13° Dans les bananes vertes, on trouve tout à la fois beaucoup d'amidon et beaucoup de tannin, et les deux principes diminuent progressivement et simultanément, de manière qu'il n'existe plus aucune trace ni de l'un ni de l'autre dans les bananes mûres. Le sucre qu'on rencontre à leur place est du sucre de canne.

14° Les procédés de l'art et ceux de la nature diffèrent donc essentiellement, au point de vue de la transformation en sucre, soit du tannin, soit de l'amidon.

La matière sucrée des fruits présente également une grande différence de nature, suivant qu'elle se produit sous l'action des forces végétatives ou en dehors de leur influence. L'expérience montre que le sucre qui continue à se former dans les bananes détachées de l'arbre, n'est plus du sucre de canne, mais du sucre interverti. (M. Buignet.)

ANALYSE DES SUCRES.

PROCÉDÉ DE M. BARRESWIL.

M. Barreswil emploie dans l'essai des sucres un procédé qui repose sur deux faits bien connus dans la science : l'un est la réduction à l'état de protoxyde du bi-oxyde de cuivre en dissolution dans la potasse à l'aide d'une matière organique, réduction qui s'opère sous l'influence du glucose, tandis qu'elle ne s'opère pas sous l'influence du sucre de canne ; l'autre fait est la conversion du sucre de canne en glucose par l'action des acides minéraux.

M. Barreswil prépare une dissolution alcaline de cuivre à l'aide de l'acide tartrique ; c'est avec cette liqueur normale qu'il compare les deux sucres et qu'il peut déterminer la quantité de sucre existant dans une dissolution.

Pour reconnaître les deux espèces de sucre ou pour constater dans le sucre de canne la présence du glucose, on introduit dans deux éprouvettes contenant du liquide d'épreuve, quelques gouttes de la liqueur à essayer et un peu d'eau ; si la liqueur renferme une petite quantité de glucose, il se produit par l'action de la chaleur un nuage jaune de protoxyde de cuivre : mais si le glucose est abondant, il se forme une quantité assez considérable de protoxyde rouge de cuivre.

On peut ainsi reconnaître la présence du sucre de raisin en opérant sur

2 à 3 centimètres cubes d'une liqueur renfermant par litre le jus d'un grain de raisin.

Il est facile de constater la présence du sucre dans l'urine des diabétiques à l'aide de ce réactif. Toutefois il est bon d'observer que l'acide urique ayant la propriété de réduire l'oxyde de cuivre comme le sucre de diabète, il est indispensable d'éliminer l'acide urique à l'aide de l'acétate de plomb basique dont l'excès peut être enlevé par l'acide sulfurique ou par un sulfate soluble.

La quantité d'oxyde de cuivre réduit étant proportionnelle à la quantité de glucose, on comprend qu'il soit possible de déterminer la proportion du sucre de canne renfermée dans un jus sucré; il suffit pour cela de rendre celui-ci apte à réagir sur la solution de cuivre : on y arrive en ajoutant de l'acide chlorhydrique ($\frac{1}{10}$ du volume environ) à la dissolution sucrée, et en faisant bouillir la dissolution pendant une ou deux minutes.

L'opération se fait comme un essai alcalimétrique. La liqueur d'épreuve (50 centimètres cubes) est versée dans une capsule et portée à une température voisine de l'ébullition; on y ajoute alors à l'aide d'une burette le liquide sucré modifié par l'acide. Lorsqu'une goutte de liquide sucré, tombée dans la liqueur d'épreuve, ne fait plus apparaître de précipité, l'opération est terminée.

Le titre de la liqueur d'épreuve est déterminé par une opération préalable à l'aide d'une solution de sucre pur (10 grammes pour 1 litre) modifié par un acide. Le mélange des deux sucres nécessite deux opérations : la première donne la quantité de glucose contenue dans le sucre en nature, et la seconde, la quantité de glucose qui existe dans le sucre modifié par un acide. Le sucre passe à l'état de glucose, qui vient s'ajouter à celui qui existe déjà dans la liqueur. La différence entre le premier résultat et le second donne la proportion de sucre de canne. La liqueur saccharimétrique peut être préparée en prenant 50 grammes de crème de tartre pulvérisée, et en ajoutant $\frac{1}{3}$ de litre d'eau et 40 grammes de carbonate de soude; on fait dissoudre et l'on soumet le tout à l'ébullition. Ce mélange est additionné de 30 grammes de sulfate de cuivre cristallisé et pulvérisé; après l'avoir porté à l'ébullition et l'avoir laissé refroidir, on y introduit en dernier lieu 40 grammes de potasse à la chaux dissoute dans $\frac{1}{4}$ de litre d'eau; on ajoute de l'eau de manière à faire environ 1 litre, et l'on fait bouillir de nouveau. Cette liqueur se conserve très-bien dans un endroit obscur; elle peut être renfermée dans un flacon violet; elle est du reste très peu altérable à l'air.

Toutefois des recherches récentes ont démontré que le glucose ordinaire n'est pas le seul sucre qui opère la réduction du bioxyde de cuivre, et que le lévulose, le galactose, et en général toutes les espèces de sucres du type glucose, opèrent cette réduction.

D'autre part, l'expérience a appris que le sucre de canne proprement dit n'est pas le seul qui ne réduise pas le bioxyde de cuivre à l'ébulli-

tion, mais que le mélitose, le mélézitose et le tréhalose jouissent aussi de la même propriété.

Relativement à ce réactif, les sucres proprement dits peuvent donc être divisés en deux grands genres, les sucres réducteurs et les sucres non réducteurs ; mais ce réactif ne peut plus servir à caractériser le glucose ni le sucre de canne.

PROCÉDÉ DE M. PAYEN.

M. Payen a proposé un mode d'analyse des sucres applicable seulement aux sucres solides : ce procédé est fondé sur la propriété que possède l'alcool saturé de sucre, de ne plus dissoudre de sucre pur, si l'on n'élève pas la température, mais de dissoudre facilement la mélasse.

Un échantillon moyen du sucre à essayer, est divisé légèrement dans un mortier de manière à rompre les agglomérations sans briser les cristaux. 10 grammes de ce sucre sont introduits dans un tube de 15 millimètres environ de diamètre et de 30 centimètres de longueur ; après avoir ajouté environ 10 centimètres cubes d'alcool anhydre pour enlever les 3 à 5 centièmes d'eau que contiennent les sucres bruts et avoir bien agité, on laisse déposer et l'on décante. On verse ensuite dans le tube environ 50 centimètres cubes de la liqueur d'épreuve qui est préparée en ajoutant à un litre d'alcool à 85° 50 centimètres cubes d'acide acétique à 7° ou 8° et en faisant dissoudre dans la liqueur 50 grammes de sucre blanc, sec et pulvérisé. Cette quantité est celle qui sature la liqueur à la température de 15° ; mais afin qu'elle reste saturée dans les changements de température, on suspend dans toute la hauteur du vase qui la renferme un double chapelet de cristaux de sucre candi blanc. La liqueur ainsi saturée peut dissoudre le sucre incristallisable et la mélasse, décomposer et dissoudre le sucrate de chaux ; mais elle ne dissout plus le sucre cristallisable, puisqu'elle en est saturée.

Après avoir ajouté 50 centimètres cubes de la liqueur d'épreuve dans le tube et avoir bien agité, on laisse reposer, et dès que le liquide est clair, on décante ; après l'addition d'une nouvelle quantité de liqueur d'épreuve égale à la première, on agite, on laisse reposer, et l'on décante encore. Deux ou trois lavages suffisent ordinairement pour épurer le sucre cristallisé ; on fait un dernier lavage avec de l'alcool à 96° pour enlever tout le liquide saturé de sucre interposé entre les cristaux. Le sucre est recueilli alors sur un filtre, desséché et pesé. La différence entre le poids primitif de l'échantillon et le dernier poids obtenu indique l'eau et les substances solubles étrangères qui accompagnaient le sucre brut.

PROCÉDÉ DE M. PÉLIGOT.

M. Péligot emploie un procédé saccharimétrique qui est fondé, d'une part, sur l'action essentiellement différente que les alcalis exercent sur le

sucre ordinaire (de canne ou de betterave) et le glucose (sucre d'amidon, de raisin, de fruits, de diabète), et de l'autre, sur la décomposition du sucrate de chaux par l'acide sulfurique.

L'alcali employé est la chaux, qui forme, comme on le sait, avec le sucre, un composé ayant pour formule $(CaO)^3,(C^{12}H^{11}O^{11})^2$.

L'essai d'un sucre brut se fait en pesant 10 grammes de ce sucre et en les faisant dissoudre dans 75 centimètres cubes d'eau; après avoir ajouté peu à peu à cette dissolution 10 grammes de chaux éteinte et tamisée, et avoir broyé le tout pendant huit à dix minutes, on jette sur un filtre pour séparer l'excès de chaux. On prend ensuite avec une pipette graduée 10 centimètres cubes de la dissolution de sucrate de chaux; ces 10 centimètres cubes sont étendus de 2 à 3 décilitres d'eau additionnés de quelques gouttes de teinture bleue de tournesol, et saturés exactement par une solution titrée d'acide sulfurique. Un litre de cette liqueur d'épreuve contient 21 grammes d'acide sulfurique monohydraté et sature la quantité de chaux qui est dissoute par 50 grammes de sucre.

La liqueur d'épreuve est versée goutte à goutte dans la dissolution alcaline au moyen d'une burette graduée, en agitant sans cesse, jusqu'à ce que la teinte bleue vire au rouge sous l'influence des dernières gouttes de la liqueur d'épreuve. La quantité d'acide normal qu'il a fallu employer pour atteindre ce point de saturation, et qui est déterminée au moyen des divisions de la burette, fait connaître la quantité de chaux, et, par suite, la quantité de sucre contenue dans la dissolution de sucrate de chaux : le volume total de cette dissolution est connu au moyen de la table dressée par M. Payen pour apprécier les volumes fournis par des poids déterminés de sucre et d'eau.

SACCHARIMÉTRIE OPTIQUE.

Parmi les différents moyens qui ont été proposés pour constater la quantité de sucre réel et cristallisable contenue dans les substances saccharifères, le plus prompt et le plus précis est celui qui a pour base l'action des dissolutions saccharines sur la lumière polarisée. On est redevable à M. Biot de ce nouveau mode d'analyse.

M. Clerget, prenant pour base les travaux de M. Biot, a proposé une méthode d'analyse entièrement pratique, qu'il a rendue d'une exactitude rigoureuse en écartant des causes de perturbation non aperçues ou non surmontées jusqu'alors.

M. Soleil a construit un instrument de polarisation spécialement combiné pour les observations saccharimétriques, et c'est de cet instrument que M. Clerget fait usage. Tout en renvoyant aux traités de physique pour l'explication des phénomènes généraux de la polarisation de la lumière, nous plaçons ici la description du saccharimètre de M. Soleil (*fig.* 16), modifié par M. Duboscq.

Deux parties tubulaires AF et BD constituent le corps principal de l'appareil.

La lumière employée pour l'observation peut être indifféremment la lumière naturelle du ciel ou celle d'une lampe; elle entre en A par une ouverture circulaire d'environ 3 millimètres de diamètre; elle tra-

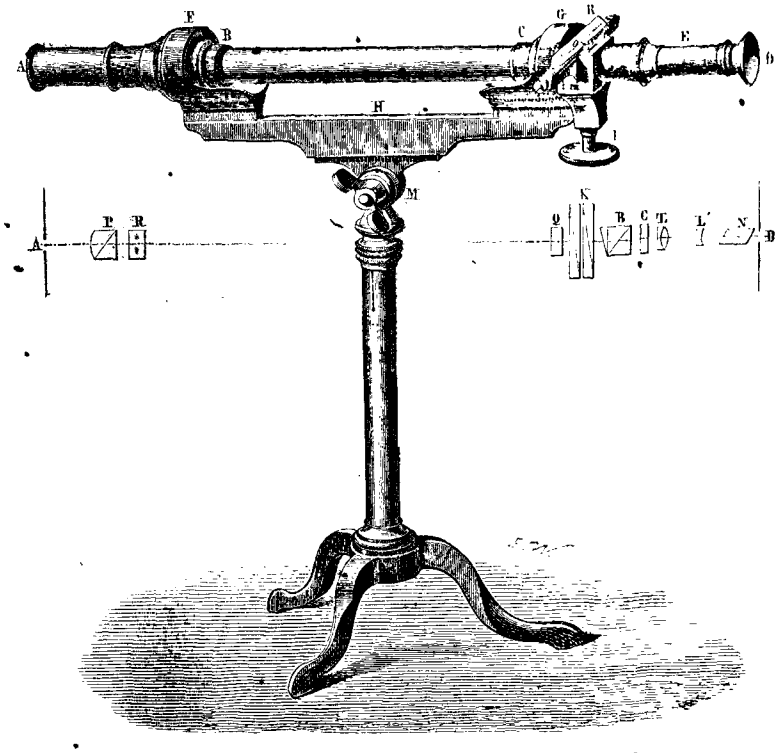


Fig. 16.

verse dans la partie AF d'abord un prisme polariseur P sensiblement achromatisé (1), puis en R une plaque de quartz, dite à double rotation. Cette plaque est composée de deux demi-disques d'égale épaisseur, soit de $3^{mm},75$ (2), soit du double, $7^{mm},50$, taillés perpendiculairement à l'axe de cristallisation. Les demi-disques sont entre eux de pouvoirs rotatoires

(1) Des deux images données par ce prisme, l'une, au moyen de l'amplitude suffisante de l'angle réfringent et d'un diaphragme convenablement distancé, est rejetée hors du champ de la vision, et la seconde image, qui est l'image ordinaire, passe seule.

(2) Une lame de quartz de cette épaisseur, ou de ses multiples, donne une dispersion des plans de polarisation qui correspond à la teinte *violet pâle*, nommée par M. Biot *teinte sensible* ou *de passage*, lorsqu'on fait usage de la lumière blanche, et que les sections principales du prisme polariseur et du prisme analyseur dont il va être question sont parallèles.

inverses, c'est-à-dire qu'ils dévient le plan de polarisation, l'un de droite à gauche, l'autre de gauche à droite.

La lumière, parvenue à la partie RD, rencontre en Q une plaque de quartz à rotation simple, soit à gauche, soit à droite, ce qui est indifférent, et d'une épaisseur arbitraire.

Après avoir franchi cette plaque, elle traverse en K deux lames prismatiques, de quartz aussi, douées toutes deux d'un même pouvoir rotatoire, mais de signe contraire à celui de la plaque Q qui les précède. Ces deux lames sont ajustées dans une coulisse, de manière à pouvoir glisser l'une devant l'autre, de gauche à droite et de droite à gauche, en conservant le parallélisme de leurs faces homologues, qui sont perpendiculaires à l'axe de cristallisation, de telle sorte que, à raison de leur forme et de leur opposition de base à sommet, on fait varier à volonté la somme de leur épaisseur sur le trajet du rayon de lumière polarisé. Ce mouvement des lames s'opère au moyen d'une double crémaillère taillée sur les montures de cuivre dont elles sont garnies et d'un pignon correspondant au bouton I. Enfin le rayon traverse un prisme biréfringent B, dit *analyseur*, et l'instrument se termine par une lame de quartz C, sur laquelle nous reviendrons plus loin, et par une lunette de Galilée, qui est destinée à rendre, au moyen de son pointé, la vision distincte, quel que soit le foyer de la vue de l'observateur. Il est, du reste, à remarquer que le prisme B est placé de telle sorte, relativement à un diaphragme de la lunette, que le passage de l'une des deux images qu'il produit est intercepté, comme cela a lieu pour le prisme polariseur P, et qu'il ne reste dans le champ de l'instrument que l'image, soit ordinaire, soit extraordinaire, suivant que la plaque à double rotation est d'une épaisseur de $3^{mm},75$ ou de $7^{mm},50$.

Il résulte de cette construction que, en plaçant l'œil près de l'oculaire de la lunette, l'ouverture A présente l'apparence d'un disque lumineux traversé par une ligne médiane et verticale produite par la jonction des deux quartz placés en R et qui composent la plaque à double rotation. D'ailleurs, dans cet état normal de l'instrument, la somme de l'épaisseur des deux lames prismatiques K est égale à l'épaisseur de la plaque à rotation simple Q, et le pouvoir de ces lames neutralise exactement celui de sens contraire de cette même plaque ; l'influence des deux quartz de la plaque à double rotation est alors seule sensible. Or, les pouvoirs rotatoires de ces quartz, bien que de sens inverses entre eux, étant de valeurs égales, ils déterminent une coloration uniforme des deux moitiés du disque, et cette coloration, en raison de la position donnée au prisme analyseur, est le violet.

Cependant si l'on vient à interposer en BC un tube (1) contenant un

(1) Les tubes dont on se sert pour contenir les liquides soumis à l'observation sont de cristal, à parois épaisses, et recouverts de cylindres de cuivre, dans lesquels ils sont assujettis avec du mastic. Leur diamètre est intérieurement de 1 centimètre environ et

liquide doué aussi d'un pouvoir rotatoire sur la lumière polarisée, l'uniformité de coloration entre les deux moitiés du disque lumineux est détruite, et il arrive, par exemple, que l'une des moitiés devient bleue, et que l'autre se colore en rouge pur. Cet effet est dû à ce que le pouvoir du liquide vient s'ajouter à celui de même sens de l'un des deux quartz de la plaque à double rotation R, et affaiblit d'autant celui de sens opposé du second quartz. Mais, pour rendre de nouveau aux deux moitiés du disque leur teinte première et uniforme, il suffit de tourner le bouton B, soit de gauche à droite, soit de droite à gauche, suivant le sens du pouvoir du liquide, puisque, par ce mouvement, on augmente ou l'on diminue sur le trajet du rayon la somme de l'épaisseur des deux lames prismatiques K, et l'on oppose ainsi à l'influence du liquide, soit un excès du pouvoir de ces lames sur celui de la plaque fixe Q, soit un excès du pouvoir de cette plaque sur celui des lames.

D'ailleurs le sens de la déviation et l'épaisseur du quartz employé pour neutraliser l'effet du liquide se reconnaissent immédiatement au moyen d'une échelle R, à deux graduations inverses, partant du même zéro et d'un double vernier. Cette échelle et ce vernier tracés sur les montures métalliques des lames éprouvent nécessairement un déplacement respectif qui suit celui des lames et qui indique la position relative de celles-ci, c'est-à-dire l'augmentation ou la diminution de la somme de leur épaisseur sur le trajet du rayon. Les espaces que marquent les doubles divisions placées, les unes à droite, les autres à gauche du zéro de l'échelle, correspondent chacun à une marche de 1 millimètre de quartz; et, comme ces mêmes espaces sont partagés en 10 parties, et que chacune de ces parties, au moyen du vernier, se subdivise elle-même en 10, ce sont, en dernier résultat, des épaisseurs de 1 centième de millimètre que précise le vernier, et la sensibilité de l'instrument est telle, que l'égalité des teintes qu'il s'agit de rendre semblables peut même être appréciée pour une demi-division du vernier, ou pour un demi-centième de millimètre de quartz.

En ayant égard au mode d'action des substances solubles qui dévient

extérieurement de 3 centimètres. Ces tubes, dressés avec soin sur chacune de leurs extrémités perpendiculairement à leur axe, se ferment au moyen de disques de verre à surfaces parallèles. On détermine l'adhérence de ces disques en graissant légèrement les épaisseurs du tube, et on les recouvre avec des viroles de cuivre, que l'on visse avec force sur les cylindres de cuivre.

Les tubes sont simples ou à tubulure latérale (*fig.* 17). Les premiers ont 20 *centimètres* de longueur et les seconds 22 *centimètres*. Ces derniers sont munis d'un support destiné à maintenir la tubulure dans une position verticale lorsqu'on les remplit par cette même tubulure. L'usage spécial de chacune de ces deux espèces de tubes sera expliqué dans l'exposé de la méthode.

Il est à remarquer qu'on a adapté aux tubes de 20 centimètres des viroles plus longues que celles des tubes de 22 centimètres, afin de conserver les mêmes dimensions extérieures.

les plans de polarisation de la lumière, mode d'après lequel l'effet est toujours proportionnel au titre des dissolutions de ces substances et à l'étendue du trajet du rayon polarisé à travers le liquide, il sera facile de se rendre compte de l'emploi de l'instrument. Si l'on sait à priori qu'un mélange soumis à l'analyse ne contient qu'une substance active, le rapport préalablement connu du pouvoir rotatoire de cette substance à celui du quartz pris comme unité de mesure (1) pourra servir à déterminer la quantité de cette même substance qui est mélangée aux autres principes inactifs, pourvu que l'observation soit faite en plaçant les liquides dans des tubes de longueurs déterminées.

Mais si parmi les différentes substances actives réunies dans la même dissolution, une seule est de nature à changer, sous l'influence des circonstances déterminées où le mélange sera placé, son pouvoir d'un sens et d'une intensité connus, contre un pouvoir d'un sens inverse et d'intensité égale ou proportionnelle, il sera encore évident que la différence entre les résultats d'une première observation qui précédera la réaction, et une seconde qui la suivra, exprimera également la quantité de la substance ainsi modifiée.

Or, le sucre cristallisable proprement dit ($C^{12}H^{11}O^{11}$) est généralement dans l'une ou l'autre des deux conditions qui viennent d'être indiquées par rapport aux substances qui l'accompagnent dans les sucs naturels des végétaux et dans les produits commerciaux dans lesquels il peut être intéressant de rechercher sa présence et de le doser.

Doué, à l'état de solution, d'un pouvoir rotatoire toujours de gauche à droite et d'une intensité constante, quelle que soit son origine, il se convertit par une réaction facile et prompte en sucre incristallisable à pouvoir inverse, tandis qu'aucune des substances avec lesquelles on le rencontre, notamment celles qui existent dans le jus de la canne, de la betterave, du maïs et de l'érable, et dans les sucres bruts et les mélasses, ne subit la même réaction.

Telles sont les données fondamentales de la méthode d'analyse dont nous avons à nous occuper ; mais avant de la décrire, il reste encore à expliquer un perfectionnement d'un très-grand intérêt apporté par M. Soleil au saccharimètre, et qui résulte de l'emploi de la partie de l'appareil que cet opticien appelle le *producteur des teintes sensibles*.

Si les liquides soumis à l'observation étaient tous complétement incolores, et que la lumière employée pour les essais fût constamment de la

(1) On ne pourrait présenter d'objection valable contre ce mode de mesure que celle qui se rattacherait à ce fait, que toutes les substances qui agissent sur un rayon polarisé ne dispersent pas, suivant la même loi, les couleurs élémentaires de la lumière blanche; mais le quartz et les solutions saccharines, ainsi que M. Biot l'a reconnu depuis longtemps, déterminant des dispersions proportionnelles, l'instrument de M. Soleil est d'une exactitude irréprochable, tant qu'on ne le détourne pas de sa destination spéciale, la *saccharimétrie*.

lumière blanche, les colorations des deux demi-disques de l'image seraient toujours ramenées à la teinte sensible qui est nécessaire pour les égaliser avec certitude ; mais la couleur des dissolutions, la couleur du ciel ou la couleur de la lumière artificielle, si l'on a recours à cette dernière, venant à ajouter aux couleurs produites par la polarisation, changent la teinte et nuisent à l'observation.

Pour remédier à cet inconvénient, M. Soleil a eu l'heureuse idée d'adopter une disposition qui permet à l'observateur de modifier avec la plus grande facilité les différentes teintes qui se présentent.

Le prisme B est suivi d'une lame C de quartz taillée perpendiculairement à l'axe de cristallisation, puis d'une petite lunette de Galilée, formée par un verre biconvexe L et un verre biconcave L', qui peuvent se rapprocher ou s'écarter suivant la distance de la vue distincte de chaque observateur, et enfin d'un prisme de Nicol N, fixé dans un tube que l'on tourne à volonté sur lui-même. Le prisme polariseur N agit comme analyseur, relativement à ce système ; le rayon qui a traversé le prisme B, et qui a été dispersé par la lame de quartz C, fournit donc, après son passage par le prisme N, une lumière colorée dont la teinte varie avec la position de ce prisme. On pourra donc obtenir une série de teintes parmi lesquelles on trouvera en général une couleur qui neutralisera avec plus ou moins d'exactitude la teinte du liquide ou de la lumière employée, et l'on retombera de cette manière presque dans les conditions d'un liquide incolore et d'une lumière blanche.

Cependant si l'une des couleurs simples, notamment le rouge, domine fortement dans les dissolutions qu'il s'agit d'observer, le mode de compensation dont il vient d'être question n'est plus suffisant, et il faut alors de toute nécessité décolorer ces mêmes dissolutions avant de les soumettre à l'instrument. On verra tout à l'heure comment on y parvient sans nuire à la régularité des résultats.

Indiquons maintenant en détail la méthode de M. Clerget (1). Les opérations sur lesquelles elle repose, sont les suivantes :

1° Faire des dissolutions titrées de substances soumises à l'analyse.

(1) Avant de procéder aux observations, on doit s'assurer que l'instrument est parfaitement réglé. A cet effet, après avoir placé en BC un tube vide, ou mieux rempli d'eau, afin de produire une réfraction se rapprochant de celle des liquides sucrés que l'on se propose d'analyser, et dès lors d'être dispensé de changer le pointé de la lunette de Galilée, on fait coïncider exactement le zéro du vernier avec celui de l'échelle, et l'on examine si les deux moitiés du disque coloré présentent bien la même teinte. S'il en est autrement, c'est que la section principale du prisme analyseur et celle du prisme polariseur ne sont pas dans leur position normale ; on les ramène à cette position en faisant tourner l'analyseur jusqu'à ce que l'on cesse d'apercevoir une différence de coloration entre les deux moitiés du disque.

Il faudra ensuite, par un mouvement convenable donné au bouton I, reproduire la teinte sensible, qui fera le plus ordinairement reconnaître une légère inégalité de nuance

2° Déféquer à froid les dissolutions troubles et les décolorer au besoin, sans fausser leur titre, par un moyen prompt et facile.

3° Régler en peu d'instants l'inversion que détermine un acide dans le pouvoir du sucre cristallisable sur la lumière polarisée.

4° Enfin apprécier l'influence de la température sur les notations.

TITRE DES DISSOLUTIONS.

16^{gr},471 de sucre candi parfaitement sec et pur, étant dissous dans l'eau, donnent une liqueur qui, élevée au volume de 100 centimètres cubes, et observée dans un tube de 20 centimètres de longueur, détermine une déviation du plan de polarisation, que compense l'action de 1 millimètre de quartz ; c'est-à-dire que pour établir entre les deux moitiés du disque lumineux l'égalité de teinte que détruit l'influence de cette dissolution, il faut varier l'épaisseur des lames prismatiques de quartz, en tournant le bouton I de telle sorte que le vernier marque un déplacement de 100 divisions de l'échelle. C'est à cette donnée fondamentale que l'on doit rapporter en premier lieu l'observation d'une substance saccharine quelconque. Il est évident que, si cette substance ne contient aucun principe, autre que le sucre cristallisable, qui agisse sur la lumière polarisée, sa richesse saccharine se trouvera exprimée en centièmes de son poids par les résultats de l'observation d'une dissolution réglée comme on vient de l'indiquer. Ainsi, par exemple, sa teneur en sucre cristallisable sera de 50 pour 100, si l'égalité de teinte du disque lumineux a été reproduite en imprimant à l'instrument une marche de 50 divisions.

Les vases dont on se sert pour préparer les dissolutions sont des matras à fond plat et à col étroit dont la capacité se trouve indiquée par un trait de jauge. Il est utile d'en avoir de plusieurs grandeurs, soit par exemple, de 100, 200 et 300 centimètres cubes, ou du moins de capacités qui soient des multiples du nombre 5. Cette dernière condition étant remplie, une série de poids spéciaux, au nombre de 7, suffit pour faire les pesées rapidement et préparer les dissolutions avec exactitude.

DÉFÉCATION ET DÉCOLORATION.

Il arrive souvent que les dissolutions sont troubles et fortement colorées, et qu'elles ne pourraient être observées dans cet état. Il faut alors les clarifier, et sinon les rendre complétement incolores, ce qui n'est pas toujours possible, du moins en affaiblir et modifier la teinte. Ce double résultat s'obtient, dans la plupart des cas, au moyen d'un seul réactif, le

inappréciable avec toute autre teinte, et par un nouveau mouvement du bouton *s*, on obtiendra l'égalité la plus parfaite. On retirera alors le bouton *s* du carré sur lequel il entre à frottement, afin que la position du prisme analyseur ne puisse être dérangée par un mouvement que l'on donnerait involontairement à ce bouton.

sous-acétate de plomb. A cet effet, après avoir introduit dans le matras la substance à analyser avec une certaine quantité d'eau, on réserve un espace de quelques centimètres cubes que l'on remplit jusqu'au trait de jauge avec une dissolution saturée de sous-acétate de plomb ; on agite le mélange, et immédiatement les principes colorants se précipitent tous ou presque tous, et entraînent avec eux les corps en suspension qui troublaient la liqueur. Il ne reste ensuite qu'à filtrer cette liqueur avant de l'observer. Pour ne pas multiplier les transvasements, il est convenable de recueillir directement le produit de la filtration dans les éprouvettes. Toutefois certaines substances, particulièrement les mélasses, ne seraient pas suffisamment décolorées par le sous-acétate de plomb. Pour leur enlever une teinte rouge, qu'elles conserveraient encore après avoir été traitées par ce sel, il faut de plus les filtrer sur le noir animal.

On se sert pour cela de tubes de verre, garnis à leur partie inférieure d'une double virole de cuivre retenant un feutre de laine au-dessus duquel on place un tampon de coton cardé. Sur ces tubes s'adaptent des entonnoirs de ferblanc munis d'un bouchon ; ce bouchon peut être enlevé au moyen d'un fil de fer qui s'y trouve attaché ; le bouchon étant en place, on verse dans l'entonnoir une quantité de noir en grains fins, égale en volume au quart de la liqueur qui doit être décolorée, et dont il convient de préparer au moins 300 centimètres cubes. Cette quantité de noir est mesurée au moyen d'un verre gradué, humectée avec une partie de la liqueur, agitée et introduite dans le tube en retirant le bouchon de l'entonnoir ; on tasse la matière par secousses, et l'on verse le reste de la liqueur, qui ne tarde pas à filtrer. Si l'on recueillait indistinctement la totalité de la liqueur filtrée, le titre serait altéré, car le charbon exerce d'abord une absorption sur le sucre ; mais en séparant la première partie de la filtration, soit une quantité sensiblement égale à celle du charbon, quantité que l'on reçoit dans le verre gradué déjà employé pour mesurer celui-ci, la liqueur qui passe ensuite conserve son titre primitif, bien que, pour obtenir une plus complète décoloration, on la verse à différentes reprises sur le noir.

INVERSION.

Les préparations qui viennent d'être décrites, suffisent à la détermination de la quantité de sucre cristallisable des substances dans lesquelles le sucre est le seul principe qui déplace le plan de polarisation ; mais si l'on suppose que d'autres principes actifs s'y trouvent réunis, on doit avoir recours à l'*inversion*, c'est-à-dire à la transformation, par l'action d'un acide, du sucre cristallisable à pouvoir de gauche à droite, en sucre incristallisable à pouvoir inverse. On y procède de la manière suivante :

La liqueur défléquée, filtrée et rendue incolore, après avoir été sou-

mise à une première observation dont il est pris note, est introduite dans un matras dont le col est marqué de deux traits de jauge indiquant, l'un une capacité de 50 centimètres, et l'autre un volume de 55 centimètres, de telle sorte que l'intervalle qui existe entre les deux traits soit égal au dixième de la capacité la plus grande. On verse la liqueur seulement jusqu'à la hauteur du premier trait, et l'on y ajoute, jusqu'au niveau du second trait, de l'acide chlorhydrique pur et fumant. On agite pour que le mélange soit complet, et l'on place le matras dans un bain-marie, après y avoir plongé un thermomètre. La température est portée, au moyen d'une lampe à alcool, jusqu'à + 68°, en réglant la flamme de manière que la durée du chauffage soit de dix minutes environ ; on retire ensuite le matras du bain-marie et on le dépose dans un second vase rempli d'eau froide, afin de ramener la liqueur à la température ambiante. La réaction étant alors terminée, on observe la dissolution acidulée en la renfermant cette fois dans un tube de 22 centimètres de longueur, l'excédant de cette longueur sur celle du tube employé pour la première observation étant destiné à compenser l'effet produit par l'addition de l'acide.

Pour rétablir l'égalité de teinte, il faut faire avancer l'index, c'est-à-dire le zéro du vernier, d'un certain nombre de divisions vers la droite, en partant de la position que lui avait donnée la première observation, ce qui le placera soit à gauche, soit à droite du zéro de l'échelle principale, suivant l'intensité et le sens du pouvoir des substances actives réunies au sucre cristallisable et sur lesquelles l'acide n'a plus d'action ; mais il est évident que, dans tous les cas, la distance parcourue par l'index mesurera la somme de l'action du sucre cristallisable observée avant l'acidulation, et de celle en sens inverse du sucre incristallisable qui aura été produit sous l'influence de l'acide. En effet, si l'acidulation n'avait fait que détruire l'action du sucre cristallisable, la seconde rotation ne différerait de la première que du nombre de divisions représentant cette action : mais elle a transformé la totalité de ce sucre en sucre incristallisable à pouvoir contraire; l'action de ce nouveau sucre s'ajoutera par conséquent à la différence due à la destruction de l'action du sucre cristallisable.

INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE.

Si le coefficient de l'inversion, c'est-à-dire le rapport numérique du pouvoir du sucre interverti au pouvoir du sucre incristallisable était constant, le problème serait résolu par le résultat des deux observations qui viennent d'être indiquées; mais la température exerce sur les propriétés optiques des sucres à pouvoir déviateur vers la gauche une influence très-prononcée que M. Mitscherlich a le premier signalée, soit que ces sucres proviennent du traitement du sucre cristallisable par les acides, soit qu'on les rencontre à l'état naturel dans les sucs des végétaux. M. Clerget a observé également cette influence, en a étudié la loi, et a

dressé la table ci-jointe, page 92, donnant pour chaque degré de température les sommes des notations directes et inverses correspondant aux différents titres des dissolutions. Cette table est construite pour des titres croissant par centième (avant-dernière colonne A) et pour des températures croissant par degré depuis + 10° jusqu'à + 35°; ce parcours répond aux éventualités de la pratique, soit en Europe, dans les fabriques, soit aux colonies.

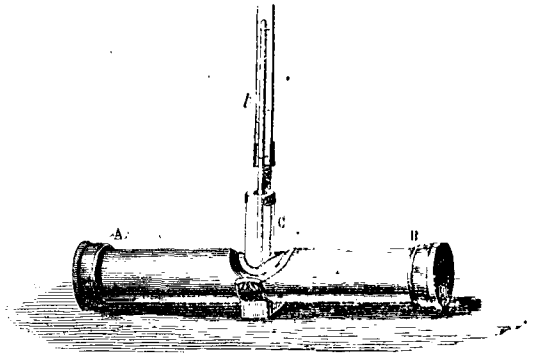


Fig. 17.

Pour noter la température à laquelle l'observation est faite, on se sert du tube muni d'une tubulure verticale (*fig.* 17), et l'on place dans cette tubulure un thermomètre *t* disposé de telle sorte que, par un mouvement de frottement de la monture métallique sur la tubulure, on fasse pénétrer à volonté son réservoir jusqu'au centre même du tube, ou bien on le soulève au-dessus du trajet du rayon, afin de laisser passer la lumière.

Nous présenterons deux exemples de l'emploi de la table :

1° Soit une dissolution d'une substance saccharine préparée dans les rapports de poids et de volume normaux indiqués ci-dessus et donnant avant l'acidulation une notation de. . . . . 75 divisions.

Et après l'inversion (la température étant au moment de l'observation égale à + 15°) une notation en sens inverse de 20 —

Somme de l'inversion. . . . . 95 divisions.

2° Soit encore une autre liqueur préparée dans les mêmes conditions, donnant avant l'inversion la notation de. . . . . 80 divisions.

Et après l'inversion, à la température de + 20°, une notation encore de même sens, mais seulement de. . . 26 —

Différence exprimant la valeur de l'inversion. . . 54 divisions.

Les titres des substances des deux dissolutions se trouveront, pour la première, en cherchant quel est le chiffre de la colonne afférente à la température de 15°, qui se rapprochera le plus de la somme d'inversion, 95 divisions : on reconnaîtra que ce chiffre est celui 95,5 et qu'il correspond au titre 70, porté sur la même ligne horizontale dans l'avant-

dernière colonne A, d'où l'on conclura que la substance contenait 70 pour 100 de sucre.

Pour la seconde dissolution, le chiffre le plus rapproché de celui de 54 sera 53,6, dans la colonne ouverte pour la température de + 20°, et le titre cherché sera celui de 40 pour 100 porté à la même hauteur dans la colonne des titres. Enfin, on trouvera, en outre, dans la dernière colonne B de la table, l'indication de la quantité en grammes et centigrammes du sucre contenu par litre dans les dissolutions, et l'on verra que cette quantité est de 115^{gr},29 pour la première, et de 65^{gr},88 pour la seconde.

Passons à des applications en indiquant les moyens accessoires que chacune comporte, et supposons d'abord qu'il soit question d'analyser des cannes à sucre.

ANALYSE DES CANNES A SUCRE.

Pour analyser les cannes à sucre, on forme d'abord un échantillon moyen du poids de 200 grammes avec des tranches de cannes coupées au couteau. Ces tranches, soumises à l'action d'une petite presse métallique, dont l'énergie, d'après le rapport de la surface de pression à la force du levier, sera au moins égale à la puissance des plus forts moulins à cylindres employés dans les exploitations, donneront un jus (vesou) qui sera versé dans un matras marqué de deux traits de jauge indiquant les capacités de 100 et de 110 centimètres cubes. La liqueur sera élevée seulement jusqu'au trait de la capacité principale; et pour la déféquer et la décolorer, s'il est nécessaire, on ajoutera 5 centimètres cubes environ de sous-acétate de plomb, puis assez d'eau pour atteindre le second trait de jauge. Un autre mode de défécation peut être encore employé avec succès et quelquefois même doit être préféré. Il consiste à faire usage, au lieu de sous-acétate de plomb, d'une dissolution (1) de colle de poisson et d'alcool. On verse d'abord 5 centilitres de cette dissolution; on mélange avec précaution pour éviter de produire de la mousse, en retournant doucement et à plusieurs reprises le matras fermé avec le doigt; on ajoute de l'alcool ordinaire jusqu'au trait qui indique la capacité de 110 centimètres cubes, et l'on agite vivement. La colle de poisson

(1) Cette dissolution doit être préparée en faisant macérer à froid dans une petite quantité d'eau (25 centilitres à peu près, pendant trente heures) 5 à 6 grammes de colle de poisson. La macération est facilitée en divisant la membrane en très-petits morceaux que l'on malaxe fortement lorsque le temps nécessaire est écoulé. L'espèce de pâte ainsi obtenue est délayée avec un décilitre, soit de vin blanc, soit d'eau alcoolisée, et passée à travers un tamis de soie. Enfin, la masse gélatineuse et opaline ainsi obtenue est étendue avec de l'eau en portant à un litre le volume total du mélange. Cette liqueur se conserve pendant au moins quinze à vingt jours sans s'altérer, suivant la température. Elle doit être conservée dans un flacon non bouché ou simplement couvert avec du papier. On évite de s'en servir lorsqu'elle devient fortement acide.

est coagulée par l'alcool, et en deux minutes au plus le jus est complétement clarifié, comme avec le sous-acétate de plomb, en même temps qu'il se trouve étendu, dans un rapport connu, celui du dixième de son volume. On le filtre et on le soumet à l'observation en se servant, si l'on veut se dispenser de toute correction du résultat, d'un tube de 22 centimètres, afin de compenser l'effet de la dilution produite par l'addition des substances défécantes, sous-acétate de plomb ou colle de poisson et alcool.

Dans le cas au contraire où l'on emploierait un tube de 20 centimètres, il faudrait que le titre trouvé fût augmenté d'un dixième à cause de la dilution.

Du reste, en traitant le vesou ou tout autre jus comme il vient d'être indiqué, c'est la richesse saccharine par volume qui est constatée; mais il est facile de convertir le résultat en poids en prenant la densité de la liqueur et en divisant, par le chiffre qui exprime cette densité, le poids du sucre correspondant à l'unité de volume.

Nous donnerons un exemple d'une pareille analyse :

200 grammes d'une canne de Taïti cultivée aux Antilles ont laissé, après l'action de la presse, une pulpe pesant 48 grammes; on a donc obtenu 152 grammes de vesou dont la densité a été reconnue de 1085. et ce vesou, observé au saccharimètre après défécation, a donné une notation directe de divisions. 113

Plus le dixième pour cause de la dilution résultant de l'addition des substances défécantes. 11,3

Total. 124,3

La notation inverse, après l'acidulation, a été, à la température de + 25° 36

Plus le dixième de ce nombre toujours à cause de la dilution. 3,6

39,6

Somme de ces deux notations . . . 163,9

Ce qui indique, suivant la table, une quantité de sucre par litre de 204 grammes 24 centigrammes; on remarque en même temps que le nombre 124,3 donné par la première notation ne diffère que par la fraction $\frac{3}{10}$, entièrement négligeable, de celui porté dans l'avant-dernière colonne de la table, vis-à-vis du nombre 204,24. On doit en conclure que ce vesou analysé ne contenait aucune substance active autre que du sucre cristallisable.

D'un autre côté, la proportion suivante : 1083 (poids du litre : 204,24 (poids du sucre par litre) : : 1 : x, donnant pour la valeur de x 0,1882, établit que ce vesou contenait 18,82 pour 100 de sucre. Enfin, en multipliant 0,1882 par 152 grammes, poids du vesou exprimé, on voit que la quantité totale de sucre contenue dans ce vesou était de 28 grammes 60 centigrammes, ce qui répond à 14,30 pour 100 du poids de la canne.

Cette analyse s'accomplit en trois quarts d'heure au plus; elle se ter-

minerait en moins d'une demi-heure si l'on se bornait à l'observation directe, c'est-à-dire si l'on s'abstenait de recourir à l'épreuve de l'inversion.

ANALYSE DE LA BETTERAVE.

Cette analyse ne diffère de celle de la canne que dans la préparation de la pulpe, et en ce que la défécation et la décoloration du jus doivent nécessairement s'effectuer par le sous-acétate de plomb, et non indifféremment par ce réactif ou par la colle de poisson et l'alcool.

La pulpe se râpe avec une petite râpe à main, et, comme pour l'analyse de la canne, il est convenable d'en prendre 200 grammes qui sont soumis à la presse, 100 grammes par 100 grammes, en les enveloppant dans un linge. L'action de la presse doit être dirigée avec ménagement en laissant s'écouler quelques minutes entre les pressions successives que l'on exerce sur le levier, et doit durer environ un quart d'heure. Le résultat ainsi obtenu est comparable à celui que donnent les presses hydrauliques dans les fabriques, et l'on retire de la presse deux tourteaux qu'il est utile de peser pour connaître la quantité de jus qui peut être obtenue en grand, en déduisant leur poids de celui de la pulpe pressée. Quelle que soit l'espèce des betteraves, la défécation du jus et sa décoloration presque absolue s'opèrent avec la plus grande facilité par le sous-acétate de plomb, et par suite l'observation est toujours très-précise. Elle nécessite généralement l'épreuve de *l'inversion*, parce que les betteraves contiennent, indépendamment du sucre cristallisable, une certaine quantité d'un principe agissant dans le même sens que le sucre sur la lumière polarisée, mais dont l'action n'est pas modifiée par les acides. L'acidulation s'opère comme il a été indiqué ci-dessus pour la canne, et il est à observer que la liqueur acidulée contenant souvent un excès du sous-acétate de plomb employé pour la défécation, l'addition de l'acide donne naissance à un chlorure de plomb qu'il faut séparer par la filtration.

Nous présentons, page 96, un tableau des résultats de trente-quatre analyses de betteraves opérées par M. Clerget.

ANALYSE DES SUCRES BRUTS.

La détermination du titre des sucres bruts, soit de canne, soit de betterave, ne nécessite que très peu d'observations particulières.

C'est toujours sur un poids normal de 16^{gr},471 de ces sucres qu'il convient d'opérer, et la dissolution se prépare dans un matras de 100 centimètres cubes, c'est-à-dire de la capacité qui correspond à ce poids.

L'échantillon objet de l'essai doit être, en premier lieu, trituré dans un mortier, afin qu'il soit bien homogène dans toute la masse et qu'il ne reste pas de parties agglomérées qui se dissoudraient difficilement.

Après la pesée, le sucre est introduit avec 50 ou 60 centimètres cubes d'eau dans le matras au moyen d'un entonnoir de fer-blanc, à col cylindrique. On agite, et lorsque tout le sucre est dissous, si la teinte l'exige, on décolore par le sous-acétate de plomb en ajoutant la quantité d'eau nécessaire pour donner à la liqueur le volume exact de 100 centimètres cubes. On filtre, on observe une première fois; on acidule, et l'on observe de nouveau.

Une seule analyse se termine ainsi en vingt-cinq ou trente minutes. Cinq ou six essais peuvent se faire simultanément en deux heures environ.

Nous donnons, page 95, un tableau de cinquante de ces essais. L'ordre des nuances y détermine en premier lieu le classement, et l'on voit dans quel rapport ces nuances se rapprochent ou s'écartent du titre du sucre.

ANALYSE DES MÉLASSES.

Les essais de mélasse exigent, ainsi que nous l'avons déjà expliqué, que les dissolutions soient décolorées avec soin.

On opère sur un poids qui est triple du poids normal de $16^{gr},471$, et l'on prend, par conséquent, $49^{gr},413$ de mélasse que l'on pèse dans une capsule de porcelaine à bec. On délaye d'abord la substance avec de l'eau versée peu à peu, et on la transvase dans un matras de 300 centimètres cubes, en lavant la capsule et en ajoutant les eaux de lavage. Enfin on complète par une nouvelle quantité d'eau le volume de 300 centimètres cubes.

La liqueur ainsi préparée est d'abord filtrée sur du noir animal, puis traitée par le sous-acétate de plomb et passée de nouveau sur du noir.

On emploie pour la première filtration 80 centimètres cubes de charbon, et dès qu'on a recueilli au-dessous du filtre un égal volume de la dissolution, on la met à part, son titre étant faussé par l'action initiale du noir. La liqueur qui continue à passer, et qui conserve au contraire son titre primitif, est reçue séparément. On la reverse dix à douze fois sur le noir pour lui faire atteindre le maximum de décoloration qu'il peut donner; d'ailleurs, on évite que le noir ne se découvre, afin qu'il ne s'introduise pas dans la masse des bulles d'air qui nuiraient à la filtration. Lorsque le pouvoir décolorant du noir est épuisé, et lorsque le dernier égouttage commence à s'arrêter, on verse dans le tube les premiers 80 centimètres cubes de dissolution tenus en réserve, afin d'obtenir par déplacement une partie de la liqueur qui imbibe le charbon, soit environ 40 centimètres cubes. Cette partie est réunie au produit de la filtration principale, et l'on a un volume total de 200 centimètres cubes d'une dissolution dont le titre est régulier.

La liqueur, dans cet état, ne présente plus qu'une teinte jaune clair qui ne nuit en aucune manière à l'observation directe. Mais, en l'acidu-

lant, elle passe au rouge, ce qui rendrait la seconde épreuve impossible, et c'est pour empêcher cet effet qu'on a recours à la réaction du sous-acétate de plomb, et ensuite à une seconde filtration sur le noir animal.

Le sous-acétate s'emploie en procédant de tous points comme pour le vesou ou le jus de la betterave, et dès lors l'augmentation de volume dans le rapport d'un dixième qui résulte de son emploi, doit entrer en ligne de compte dans le résultat de l'analyse.

Enfin la dernière filtration s'opère en faisant usage de 60 centimètres cubes de noir; elle nécessite, comme la première, la séparation d'un volume de dissolution égal à celui du noir; on obtient ensuite 80 centimètres cubes de liqueur bien décolorée. Cette quantité est suffisante pour les deux observations directe et indirecte. Seulement il est nécessaire de reprendre pour l'acidulation la liqueur déjà observée sans acide.

Un essai complet de mélasse dure environ une heure et demie. C'est évidemment un des plus utiles auxquels les fabricants et les raffineurs puissent se livrer, la quantité de sucre qui reste dans la mélasse, dernier produit des opérations, indiquant le plus ou moins de succès du traitement des jus et des sucres bruts.

ANALYSE DES MÉLANGES DE SUCRES BRUTS OU DE SUCRES RAFFINÉS AVEC LES GLUCOSES CONCRETS.

Le procédé à suivre pour cette analyse ne diffère que par un point de celui déjà indiqué pour les sucres bruts naturels et non mélangés.

Le pouvoir sur la lumière polarisée des glucoses (sucre de fécule, de raisin et de diabète), rapidement dissous, décroît, soit avec le temps sous la température ambiante, soit immédiatement si l'on a recours à la chaleur, et il s'arrête à un point fixe. Pour que l'effet soit complet, et pour écarter ainsi toute cause de trouble dans l'analyse, il suffit d'élever la température de la dissolution à plus de 80° au moyen du bain-marie, et de laisser refroidir.

ANALYSE DES SUCRES COMBINÉS AVEC LES ALCALIS.

Des observations dues à M. Dubrunfaut établissent que le sucre, dans ses combinaisons avec les alcalis, particulièrement avec la chaux, perd une partie de son pouvoir rotatoire.

Les résultats seraient donc inexacts, si, en se proposant de doser le sucre par les moyens optiques dans des mélanges qui contiennent des sucrates alcalins, on ne détruisait pas l'effet dû à la présence des alcalis. Pour y parvenir, M. Clerget verse dans ces dissolutions de l'acide acétique en excès. Le sucre reprend aussitôt son pouvoir primitif, et l'essai se continue sans obstacle.

Ici se terminent les exemples que nous nous proposions de citer pour la recherche et le dosage du sucre cristallisable.

C'est surtout à l'égard de ce sucre que l'analyse, par les caractères optiques, donne des résultats certains à raison des moyens de contrôle que fournit le procédé de l'inversion. Ce contrôle n'existe pas pour le dosage, par les mêmes caractères, des sucres incristallisables, attendu que l'on ne connaît pas jusqu'à présent d'agent qui modifie le pouvoir rotatoire de ceux-ci, à droite pour les uns, à gauche pour les autres, et qui permette de les distinguer de divers principes qui agissent sur la lumière et qui peuvent se trouver réunis au sucre, tels que l'acide tartrique, la dextrine et différentes espèces de gommes. Mais lorsqu'il s'agit de doser les sucres incristallisables dans des liqueurs qui ne contiennent aucun de ces principes, ou dont on peut séparer avec facilité ceux qui s'y rencontrent, l'observation directe de leur pouvoir donne une solution aussi simple que précise. Or, c'est ce qui a lieu particulièrement pour les urines de diabète, qui contiennent un sucre probablement identique avec le sucre de fécule, et dont le pouvoir s'exerce de gauche à droite.

ANALYSE DES JUS DE RAISIN.

Le dosage du sucre dans le jus de raisin a une grande importance, en ce qu'il fait connaître à l'avance la richesse alcoolique du vin que produiront ces jus. M. Bouchardat a fait une belle application de ce dosage par la polarisation aux produits de nombreux cépages qu'il a examinés. Il élimine l'acide tartrique que contiennent les jus par le sous-acétate de plomb, et termine la décoloration que commence ce réactif, au moyen du noir animal; il tient d'ailleurs compte de la température qui agit sur le pouvoir du sucre naturel du raisin, ou plutôt il a le soin d'opérer à une température constante, celle de + 15°, et de ses observations contrôlées, en dosant avec l'appareil de Gay-Lussac l'alcool produit par la fermentation des mêmes jus, il conclut qu'à cette température, une déviation de 2° des instruments ordinaires de polarisation, déterminée par une colonne de liquide de 50 centimètres de longueur, correspond à 1 pour 100 d'alcool. En opérant avec l'appareil de M. Soleil, et en se servant du tube normal de 20 centimètres de longueur, le même pouvoir rotatoire donnerait une notation de 3 divisions $\frac{1}{3}$.

URINES DIABÉTIQUES.

Le sucre de diabète, à l'état naturel dans les urines, dévie vers la droite le plan de polarisation. Il suffit, pour constater sa présence et le doser au moyen de cette propriété optique, de clarifier les urines par le sous-acétate de plomb ou par le noir animal. Son pouvoir est à celui du sucre cristallisable comme 73 : 100, et une notation de 100 divisions sur l'échelle.

de l'instrument, l'observation étant faite dans un tube de 20 centimètres, correspond à une quantité de 225^{gr},63 de sucre par litre d'urine.

On emploie dix minutes au plus pour un essai d'urine, et l'on peut suivre ainsi avec la plus grande facilité les progrès ou l'affaiblissement de la maladie dans toutes ses phases.

DÉTERMINATION DES RENDEMENTS INDUSTRIELS DES SUBSTANCES SACCHARIFÈRES.

La connaissance de la teneur en sucre des substances saccharifères importe à l'industrie, en ce qu'elle lui montre le but vers lequel doivent tendre ses efforts, c'est-à-dire l'extraction la plus complète de ce sucre, en l'isolant et le purifiant. Mais les procédés de fabrication et de raffinage, bien qu'en progrès, ne donnent cependant pas le moyen de retirer des sucs des végétaux, des sucres bruts, des sirops et des mélasses, la totalité absolue du sucre réel qui s'y trouve. De là l'utilité incontestable de la détermination du rendement possible de ces substances, d'après les moyens d'extraction dont on dispose.

La difficulté de l'extraction du sucre provenant de la présence des matières qui l'accompagnent, en constatant d'une manière pratique et usuelle la quantité plus ou moins grande des matières étrangères qui s'opposent à l'extraction du sucre, M. Clerget a pu déduire du résultat de cette observation une évaluation du rendement. A cet effet, il prépare, dans les rapports de poids et de volumes indiqués pour les essais de saccharimétrie optique, une dissolution de la substance (sucre brut, jus ou sirop) qui est l'objet de l'évaluation, et il en prend avec précision la densité. Il reconnaît ensuite, en ayant recours au saccharimètre, quelle est la quantité de sucre contenue dans cette dissolution, et défalque du chiffre total qui exprime la densité la portion de cette même densité que, suivant une table régulière du poids des mélanges de sucre et d'eau, on doit attribuer à la présence du sucre. L'excédant de densité, se rapportant aux substances autres que le sucre, est ainsi mis en évidence, et, dans le système proposé, il indique la quantité de sucre qui, selon chaque mode constant de fabrication, ne pourra pas être extraite, et par opposition, la quantité de sucre *extractible*, c'est-à-dire le rendement. Mais, pour arriver à la détermination cherchée, les rapports de densité dont il s'agit, doivent être préalablement étudiés une fois pour toutes dans les produits ordinaires de chaque fabrication; puis les résultats de cette observation normale sont comparés avec ceux des observations usuelles et de même ordre auxquelles on soumet les jus, sirops ou sucres bruts que l'on se propose de traiter par les procédés qui ont donné ces mêmes produits.

Un exemple fera comprendre cette opération. Nous admettrons qu'il soit question d'apprécier le rendement d'un sucre brut destiné à être traité dans une raffinerie où le travail est actuellement conduit de telle

sorte que deux espèces de produits sont uniquement obtenus, du sucre complétement épuré et de la mélasse.

Dans cette hypothèse, l'observation normale portera sur cette mélasse, dont on préparera une dissolution en procédant comme il a été expliqué à l'article de l'analyse optique des mélasses, mais en se servant d'eau distillée, et l'on en prendra la densité que nous supposerons, l'observation étant faite à la température de + 15°, de. 1,0520

Cette même dissolution sera examinée au saccharimètre, et si son titre saccharin est reconnu de 37 pour 100, on saura, d'après la table du poids des dissolutions de sucre pur dans l'eau, et en ayant égard aux proportions d'eau et de mélasse constituant le mélange (1), que le sucre est compris dans la densité indiquée ci-dessus pour. 1,0230

On aura dès lors pour l'excédant de densité provenant de la présence des substances autres que le sucre. 0,0290

Après avoir terminé ce premier essai, dont les résultats serviront de base à toutes les déterminations de rendement se rapportant à un même mode de fabrication, mais séparément au traitement, soit des sucres de canne, soit des sucres de betterave (2), on procédera à l'examen du sucre brut.

Ce sucre sera dissous dans l'eau distillée, toujours en observant les rapports de poids et de volume que nécessite l'analyse optique.

Supposons que la densité de la dissolution, à la température de + 15°, soit de. 1,0615

Admettons aussi qu'il soit reconnu au saccharimètre que la quantité de sucre réel contenu dans le sucre brut est de 87 pour 100, on en conclura que si ce sucre était la seule substance pondérable dissoute, la densité de la liqueur serait seulement de. 1,0542

Et l'on reconnaîtra que les substances autres que le sucre déterminent un excédant de densité de. 0,0073

Alors, dans cet exemple, la proportion suivante donnera le chiffre d'évaluation du rendement.

0,0290 (excédant de la densité de la dissolution de mélasse) : 0,37

(1) On reconnaîtra sans calcul ces proportions, en ayant recours à la table dressée pour les analyses optiques (page 92 de cet ouvrage), qui indique qu'une dissolution donnant une réaction de 37 divisions contient 60gr,94 de sucre par litre.

(2) La distinction à établir ici entre les sucres de canne et les sucres de betterave est importante en ce que les mélasses qui proviennent des sucres de canne, retiennent, à cause de la nature des substances autres que le sucre qui entrent dans leur composition, moins de sucre cristallisable que celles du sucre de betterave. Dans les premières, il en reste communément 35 à 37 pour 100, tandis qu'on en reconnaît dans les secondes de 40 à 50 pour 100, lorsqu'on n'a pas employé pour les réduire le système des citernes. Le traitement convenablement dirigé des mélasses de betterave dans les citernes paraît les amener, au moyen de la cristallisation lente qui est obtenue ainsi au milieu d'une grande masse de liquide, à un titre saccharin sensiblement le même que celui des mélasses de canne; mais beaucoup de raffineries ne sont pas munies de citernes à mélasse.

(sucre contenu dans cette mélasse et inextractible) : : 0,0073 (excédant de la densité de la dissolution du sucre brut) : x.

Or, la valeur de x sera de 9,3, et ce chiffre exprimera la quantité de sucre inextractible engagée dans le sucre brut, comme aussi la différence de 9,3 à 87 indiquera la quantité de sucre qui pourra être extraite, soit 77,7 pour 100.

En dernier résultat, M. Clerget fait reposer le mode d'évaluation que nous venons d'indiquer sur cette considération que, suivant lui, dans les fabriques de sucre régulièrement conduites, mais surtout dans les raffineries, on ne détruit pour ainsi dire pas de sucre dans le cours des opérations; que seulement on en laisse une certaine quantité engagée dans la mélasse, cette quantité variant suivant le plus ou moins d'abondance des matières, sels minéraux ou mucilages qui accompagnent le sucre. Toutefois il reconnaît qu'en dehors de cette cause, on doit tenir compte d'un déchet heureusement assez faible dans la fabrication ou le raffinage; mais c'est moins à une transformation du sucre qu'à la perte matérielle de ce qui reste attaché aux parois des vases ou tombe sur le sol, et de ce que retiennent les filtres et surtout le noir animal, qu'il attribue ce déchet : et d'ailleurs cette perte paraît être presque constante, quelle que soit la richesse des substances soumises au travail.

TABLE POUR L'ANALYSE DES SUBSTANCES SACCHARIFÈRES.

NOTA. — Pour les liquides soumis à l'acidulation, les deux dernières colonnes ont le caractère d'une table spéciale; alors les chiffres de la colonne A représentent les nombres de degrés trouvés, et ceux de la colonne B les poids en grammes et centigrammes du sucre contenu dans un litre de liqueur.

Les nombres fournis par les analyses des sucres concrets seront nécessairement compris dans les cent premières lignes de la table; les trente lignes suivantes ont été ajoutées pour l'analyse des principales liqueurs sucrées naturelles d'un titre élevé, particulièrement pour la détermination du titre du vesou et du jus de la betterave. S'il se présentait des liqueurs d'un titre encore plus élevé, on les ferait rentrer dans les limites de la table en les étendant d'eau dans un rapport déterminé et en tenant compte de cette dilution par le calcul.

SOMMES OU DIFFÉRENCES DES NOTATIONS DIRECTES ET INVERSES, CES DERNIÈRES ÉTANT PRISES A LA TEMPÉRATURE DE																									TITRES cherchés	
10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	24°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°	31°	32°	33°	34°	35°	par poids A.	par volume B.
																											gr.
1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1	1,64
2,8	2,8	2,8	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,5	2,5	2,5	2	3,29
4,2	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,9	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3	4,94
5,6	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2	5,1	5,1	5,1	5,1	5,1	4	6,58
6,9	6,9	6,9	6,9	6,8	6,8	6,8	6,8	6,7	6,7	6,7	6,7	6,6	6,6	6,6	6,6	6,5	6,5	6,5	6,5	6,4	6,4	6,4	6,4	6,3	6,3	5	8,23
8,3	8,3	8,3	8,2	8,2	8,2	8,2	8,1	8,1	8,1	8,0	8,0	8,0	8,0	7,9	7,9	7,9	7,8	7,8	7,8	7,7	7,7	7,7	7,7	7,6	7,6	6	9,88
9,7	9,7	9,7	9,6	9,6	9,5	9,5	9,5	9,4	9,4	9,4	9,3	9,3	9,3	9,2	9,2	9,2	9,1	9,1	9,1	9,0	9,0	9,0	8,9	8,9	8,8	7	11,52
11,1	11,1	11,0	11,0	11,0	10,9	10,9	10,8	10,8	10,8	10,7	10,7	10,6	10,6	10,6	10,5	10,5	10,4	10,4	10,4	10,3	10,3	10,2	10,2	10,2	10,1	8	13,17
12,5	12,5	12,4	12,4	12,3	12,3	12,2	12,2	12,1	12,1	12,1	12,0	12,0	11,9	11,9	11,8	11,8	11,7	11,7	11,6	11,6	11,6	11,5	11,5	11,4	11,4	9	14,82
13,9	13,8	13,8	13,7	13,7	13,6	13,6	13,5	13,5	13,4	13,4	13,3	13,3	13,2	13,2	13,1	13,1	13,0	13,0	12,9	12,9	12,8	12,8	12,7	12,7	12,6	10	16,47
15,3	15,2	15,2	15,1	15,1	15,0	15,0	14,9	14,8	14,8	14,7	14,7	14,6	14,6	14,5	14,5	14,4	14,3	14,3	14,2	14,2	14,1	14,1	14,0	14,0	13,9	11	18,11
16,7	16,6	16,6	16,5	16,4	16,4	16,3	16,3	16,2	16,1	16,1	16,0	16,0	15,9	15,8	15,8	15,7	15,7	15,6	15,5	15,5	15,4	15,4	15,3	15,2	15,2	12	19,76
18,1	18,0	17,9	17,9	17,8	17,7	17,7	17,6	17,5	17,5	17,4	17,3	17,3	17,2	17,2	17,1	17,0	17,0	16,9	16,8	16,8	16,7	16,6	16,6	16,5	16,4	13	21,41
19,5	19,4	19,3	19,2	19,2	19,1	19,0	19,0	18,9	18,8	18,8	18,7	18,6	18,5	18,5	18,4	18,3	18,3	18,2	18,1	18,1	18,0	17,9	17,8	17,8	17,7	14	23,05
20,8	20,8	20,7	20,6	20,5	20,5	20,4	20,3	20,2	20,2	20,1	20,0	19,9	19,9	19,8	19,7	19,6	19,6	19,5	19,4	19,3	19,3	19,2	19,1	19,0	19,0	15	24,70
22,2	22,2	22,1	22,0	21,9	21,8	21,8	21,7	21,6	21,5	21,4	21,4	21,3	21,2	21,2	21,1	21,0	21,0	20,9	20,8	20,7	20,6	20,6	20,5	20,4	20,3	16	26,35
23,6	23,5	23,5	23,4	23,3	23,2	23,1	23,0	22,9	22,9	22,8	22,7	22,6	22,5	22,4	22,3	22,3	22,2	22,1	22,0	21,9	21,8	21,7	21,7	21,6	21,5	17	28,00
25,0	24,9	24,8	24,7	24,7	24,6	24,5	24,4	24,3	24,2	24,1	24,0	23,9	23,8	23,8	23,7	23,6	23,5	23,4	23,3	23,2	23,1	23,0	22,9	22,9	22,8	18	29,64
26,4	26,3	26,2	26,1	26,0	25,9	25,8	25,7	25,6	25,5	25,5	25,4	25,3	25,2	25,1	25,0	24,9	24,8	24,7	24,6	24,5	24,4	24,3	24,2	24,1	24,0	19	31,29
27,8	27,7	27,6	27,5	27,4	27,3	27,2	27,1	27,0	26,9	26,8	26,7	26,6	26,5	26,4	26,3	26,2	26,1	26,0	25,9	25,8	25,7	25,6	25,5	25,4	25,3	20	32,94
29,2	29,1	29,0	28,9	28,8	28,7	28,6	28,4	28,3	28,2	28,1	28,0	27,9	27,8	27,7	27,6	27,5	27,4	27,3	27,2	27,1	27,0	26,9	26,8	26,7	26,6	21	34,58
30,6	30,5	30,4	30,2	30,1	30,0	29,9	29,8	29,7	29,6	29,5	29,4	29,3	29,1	29,0	28,9	28,8	28,7	28,6	28,5	28,4	28,3	28,2	28,0	27,9	27,8	22	36,23
32,0	31,8	31,7	31,6	31,5	31,4	31,3	31,2	31,0	30,9	30,8	30,7	30,6	30,5	30,4	30,2	30,1	30,0	29,9	29,8	29,7	29,5	29,4	29,3	29,2	29,1	23	37,88
33,4	33,2	33,1	33,0	32,9	32,8	32,6	32,5	32,4	32,3	32,2	32,0	31,9	31,8	31,7	31,6	31,4	31,3	31,2	31,1	30,9	30,8	30,7	30,6	30,5	30,4	24	39,53
34,7	34,6	34,5	34,4	34,2	34,1	34,0	33,9	33,7	33,6	33,5	33,4	33,2	33,1	33,0	32,9	32,7	32,6	32,5	32,4	32,2	32,1	32,0	31,9	31,7	31,6	25	41,17
36,1	36,0	35,9	35,7	35,6	35,5	35,4	35,2	35,1	35,0	34,8	34,7	34,6	34,4	34,3	34,2	34,1	33,9	33,8	33,7	33,5	33,4	33,3	33,1	33,0	32,9	26	42,82
37,5	37,4	37,3	37,1	37,0	36,8	36,7	36,6	36,4	36,3	36,2	36,1	35,9	35,8	35,6	35,5	35,4	35,2	35,1	35,0	34,8	34,7	34,6	34,4	34,3	34,1	27	44,47
38,9	38,8	38,6	38,5	38,4	38,2	38,1	37,9	37,8	37,7	37,5	37,4	37,2	37,1	37,0	36,8	36,7	36,5	36,4	36,3	36,1	36,0	35,8	35,7	35,6	35,4	28	46,11
40,3	40,2	40,0	39,9	39,7	39,6	39,4	39,3	39,1	39,0	38,9	38,7	38,6	38,4	38,3	38,1	38,0	37,8	37,7	37,5	37,4	37,3	37,1	37,0	36,8	36,7	29	47,76
41,7	41,5	41,4	41,2	41,1	40,9	40,8	40,6	40,5	40,3	40,2	40,0	39,9	39,7	39,6	39,4	39,3	39,1	39,0	38,8	38,7	38,5	38,4	38,2	38,1	37,9	30	49,41
43,1	42,9	42,8	42,6	42,5	42,3	42,2	42,0	41,8	41,7	41,5	41,4	41,2	41,1	40,9	40,8	40,6	40,4	40,3	40,1	39,9	39,8	39,7	39,5	39,4	39,2	31	51,06
44,5	44,3	44,2	44,0	43,8	43,7	43,5	43,4	43,2	43,0	42,9	42,7	42,6	42,4	42,2	42,1	41,9	41,8	41,6	41,4	41,3	41,1	41,0	40,8	40,6	40,5	32	52,70
45,9	45,7	45,5	45,4	45,2	45,0	44,9	44,7	44,5	44,4	44,2	44,0	43,9	43,7	43,6	43,4	43,2	43,1	42,9	42,7	42,6	42,4	42,2	42,1	41,9	41,7	33	54,35
47,3	47,1	46,9	46,7	46,6	46,4	46,2	46,1	45,9	45,7	45,6	45,4	45,2	45,0	44,9	44,7	44,5	44,4	44,2	44,0	43,9	43,7	43,5	43,3	43,2	43,0	34	56,00

48,6	48,5	48,3	48,1	47,9	47,8	47,6	47,4	47,2	47,1	46,9	46,7	46,5	46,4	46,2	46,0	45,8	45,7	45,5	45,3	45,1	45,0	44,8	44,6	44,4	44,3	35	57,64
50,0	49,9	49,7	49,5	49,3	49,1	49,0	48,8	48,6	48,4	48,2	48,1	47,9	47,7	47,5	47,3	47,2	47,0	46,8	46,6	46,4	46,3	46,1	45,9	45,7	45,5	36	59,29
51,4	51,2	51,1	50,9	50,7	50,5	50,3	50,1	49,9	49,8	49,6	49,4	49,2	49,0	48,8	48,6	48,5	48,3	48,1	47,9	47,7	47,5	47,4	47,2	47,0	46,8	37	60,94
52,8	52,6	52,4	52,2	52,1	51,9	51,7	51,5	51,3	51,1	50,9	50,7	50,5	50,3	50,2	50,0	49,8	49,6	49,4	49,2	49,0	48,8	48,7	48,4	48,3	48,1	38	62,58
54,2	54,0	53,8	53,6	53,4	53,2	53,0	52,8	52,6	52,4	52,3	52,1	51,9	51,7	51,5	51,3	51,1	50,9	50,7	50,5	50,3	50,1	49,9	49,7	49,5	49,3	39	64,23
55,6	55,4	55,2	55,0	54,8	54,6	54,4	54,2	54,0	53,8	53,6	53,4	53,2	53,0	52,8	52,6	52,4	52,2	52,0	51,8	51,6	51,4	51,2	51,0	50,8	50,6	40	65,88
57,0	56,8	56,6	56,4	56,2	56,0	55,8	55,8	55,3	55,1	54,9	54,7	54,5	54,3	54,1	53,9	53,7	53,5	53,3	53,1	52,9	52,7	52,5	52,3	52,1	51,9	41	67,53
58,4	58,2	58,0	57,7	57,5	57,3	57,1	56,9	56,7	56,5	56,3	56,1	55,9	55,6	55,4	55,2	55,0	54,8	54,6	54,4	54,2	54,0	53,8	53,5	53,3	53,1	42	69,17
59,8	59,5	59,3	59,1	58,9	58,7	58,5	58,3	58,0	57,8	57,6	57,4	57,2	57,0	56,8	56,5	56,3	56,5	55,9	55,7	55,5	55,2	55,0	54,8	54,6	54,4	43	70,82
61,2	60,9	60,7	60,5	60,3	60,1	59,8	59,6	59,4	59,2	59,0	58,7	58,5	58,3	58,1	57,9	57,6	57,4	57,2	57,0	56,8	56,5	56,3	56,1	55,9	55,7	44	72,47
62,5	62,3	62,1	61,9	61,6	61,4	61,2	61,0	60,7	60,5	60,3	60,1	59,8	59,6	59,4	59,2	58,9	58,7	58,5	58,3	58,0	57,8	57,6	57,4	57,1	56,9	45	74,11
63,9	63,7	63,5	63,2	63,0	62,8	62,6	62,3	62,1	61,9	61,6	61,4	61,2	60,9	60,7	60,5	60,3	60,0	59,8	59,6	59,3	59,1	58,9	58,6	58,4	58,2	46	75,76
65,3	65,1	64,9	64,6	64,4	64,1	63,9	63,7	63,4	63,2	63,0	62,7	62,5	62,3	62,0	61,8	61,6	61,3	61,1	60,9	60,6	60,4	60,2	59,9	59,7	59,4	47	77,41
66,7	66,5	66,2	66,0	65,8	65,5	65,3	65,0	64,8	64,6	64,3	64,1	63,8	63,6	63,4	63,1	62,9	62,6	62,4	62,2	61,9	61,7	61,4	61,2	61,0	60,7	48	79,06
68,1	67,9	67,6	67,4	67,1	66,9	66,6	66,4	66,1	65,9	65,7	65,4	65,2	64,9	64,7	64,4	64,2	63,9	63,7	63,4	63,2	63,0	62,7	62,5	62,2	62,0	49	80,70
69,5	69,2	69,0	68,7	68,5	68,2	68,0	67,7	67,5	67,2	67,0	66,7	66,5	66,2	66,0	65,7	65,5	65,2	65,0	64,7	64,5	64,2	64,0	63,7	63,5	63,2	50	82,35
70,9	70,6	70,4	70,1	69,9	69,6	69,4	69,1	68,8	68,6	68,3	68,1	67,8	67,6	67,3	67,1	66,8	66,5	66,3	66,0	65,8	65,5	65,3	65,0	64,8	64,5	51	84,00
72,3	72,0	71,8	71,5	71,2	71,0	70,7	70,5	70,2	69,9	69,7	69,4	69,2	68,9	68,6	68,4	68,1	67,9	67,6	67,3	67,1	66,8	66,6	66,3	66,0	65,8	52	85,64
73,7	73,4	73,1	72,9	72,6	72,3	72,1	71,8	71,5	71,3	71,0	70,7	70,5	70,2	70,0	69,7	69,4	69,2	68,9	68,6	68,4	68,1	67,8	67,6	67,3	67,0	53	87,29
75,1	74,8	74,5	74,2	74,0	73,7	73,4	73,2	72,9	72,6	72,4	72,1	71,8	71,5	71,3	71,0	70,7	70,5	70,2	69,9	69,7	69,4	69,1	68,8	68,6	68,3	54	88,94
76,4	76,2	75,9	75,6	75,3	75,1	74,8	74,5	74,2	74,0	73,7	73,4	73,1	72,9	72,6	72,3	72,0	71,8	71,5	71,2	70,9	70,7	70,4	70,1	69,8	69,6	55	90,59
77,8	77,6	77,3	77,0	76,7	76,4	76,2	75,9	75,6	75,3	75,0	74,8	74,5	74,2	73,9	73,6	73,4	73,1	72,8	72,5	72,2	72,0	71,7	71,4	71,1	70,8	56	92,23
79,2	79,0	78,7	78,4	78,1	77,8	77,5	77,2	76,9	76,7	76,4	76,1	75,8	75,5	75,2	74,9	74,7	74,4	74,1	73,8	73,5	73,2	73,0	72,7	72,4	72,1	57	93,88
80,6	80,3	80,0	79,7	79,5	79,2	78,9	78,6	78,3	78,0	77,7	77,4	77,1	76,8	76,6	76,3	76,0	75,7	75,4	75,1	74,8	74,5	74,2	73,9	73,7	73,4	58	95,53
82,0	81,7	81,4	81,1	80,8	80,5	80,2	79,9	79,6	79,3	79,1	78,8	78,5	78,2	77,9	77,6	77,3	77,0	76,7	76,4	76,1	75,8	75,5	75,2	74,9	74,6	59	97,17
83,4	83,1	82,8	82,5	82,2	81,9	81,6	81,3	81,0	80,7	80,4	80,1	79,8	79,5	79,2	78,9	78,6	78,3	78,0	77,7	77,4	77,1	76,8	76,5	76,2	75,9	60	98,82
84,8	84,5	84,2	83,9	83,6	83,3	83,0	82,6	82,3	82,0	81,7	81,4	81,1	80,8	80,5	80,2	79,9	79,6	79,3	79,0	78,7	78,4	78,1	77,8	77,5	77,2	61	100,47
86,2	85,9	85,6	85,2	84,9	84,6	84,3	84,0	83,7	83,4	83,1	82,8	82,5	82,1	81,8	81,5	81,2	80,9	80,6	80,3	80,0	79,7	79,4	79,0	78,7	78,4	62	102,12
87,6	87,2	86,9	86,5	86,3	86,0	85,7	85,4	85,0	84,7	84,4	84,1	83,8	83,5	83,2	82,9	82,5	82,2	81,9	81,6	81,3	80,9	80,6	80,3	80,0	79,7	63	103,76
89,0	88,6	88,3	88,0	87,7	87,4	87,0	86,7	86,4	86,1	85,8	85,4	85,1	84,8	84,5	84,2	83,8	83,5	83,2	82,9	82,6	82,2	81,9	81,6	81,3	81,0	64	105,41
90,3	90,0	89,7	89,4	89,0	88,7	88,4	88,1	87,7	87,4	87,1	86,8	86,4	86,1	85,8	85,5	85,1	84,8	84,5	84,2	83,8	83,5	83,2	82,9	82,5	82,2	65	107,06
91,7	91,4	91,1	90,7	90,4	90,1	89,8	89,4	89,1	88,8	88,4	88,1	87,8	87,4	87,1	86,8	86,5	86,1	85,8	85,5	85,1	84,8	84,5	84,1	83,8	83,5	66	108,70
93,1	92,8	92,5	92,1	91,8	91,4	91,1	90,8	90,4	90,1	89,8	89,4	89,1	88,8	88,4	88,1	87,8	87,4	87,1	86,8	86,4	86,1	85,8	85,4	85,1	84,8	67	110,35
94,5	94,2	93,8	93,5	93,2	92,8	92,5	92,1	91,8	91,5	91,1	90,8	90,4	90,1	89,8	89,4	89,1	88,7	88,4	88,1	87,7	87,4	87,0	86,7	86,4	86,0	68	112,00
95,9	95,6	95,2	94,9	94,5	94,1	93,8	93,5	93,1	92,8	92,5	92,1	91,8	91,4	91,1	90,7	90,4	90,0	89,7	89,3	89,0	88,7	88,3	88,0	87,6	87,3	69	113,64
97,3	96,9	96,6	96,2	95,9	95,5	95,2	94,8	94,5	94,1	93,8	93,4	93,1	92,7	92,4	92,0	91,7	91,3	91,0	90,6	90,3	89,9	89,6	89,2	88,9	88,5	70	115,29
98,7	98,3	98,0	97,6	97,3	96,9	96,6	96,2	95,8	95,5	95,1	94,8	94,4	94,1	93,7	93,4	93,0	92,6	92,3	91,9	91,6	91,2	90,9	90,5	90,2	89,8	71	116,94
100,1	99,7	99,4	99,0	98,6	98,3	97,9	97,6	97,2	96,8	96,5	96,1	95,8	95,4	95,0	94,7	94,3	94,0	93,6	93,2	92,9	92,5	92,2	91,8	91,4	91,1	72	118,59
101,5	101,1	100,7	100,4	100,0	99,6	99,3	98,9	98,5	98,2	97,8	97,4	97,1	96,7	96,4	96,0	95,6	95,3	94,9	94,5	94,2	93,8	93,4	93,1	92,7	92,3	73	120,23
102,9	102,5	102,1	101,7	101,4	101,0	100,6	100,3	99,9	99,5	99,2	98,8	98,4	98,0	97,7	97,3	96,9	96,6	96,2	95,8	95,5	95,1	94,7	94,3	94,0	93,6	74	121,88
104,2	103,9	103,5	103,1	102,7	102,4	102,0	101,6	101,2	100,9	100,5	100,1	99,7	99,4	99,0	98,6	98,2	97,9	97,5	97,1	96,7	96,4	96,0	95,6	95,2	94,9	75	123,53
105,6	105,3	104,9	104,5	104,1	103,7	103,4	103,0	102,6	102,2	101,8	101,5	101,1	100,7	100,3	99,9	99,6	99,2	98,8	98,4	98,0	97,7	97,3	96,9	96,5	96,1	76	125,17
107,0	106,6	106,3	105,9	105,5	105,1	104,7	104,3	103,9	103,6	103,2	102,8	102,4	102,0	101,6	101,2	100,9	100,5	100,1	99,7	99,3	98,9	98,6	98,2	97,8	97,4	77	126,82
108,4	108,0	107,6	107,2	106,9	106,5	106,1	105,7	105,3	104,9	104,5	104,1	103,7	103,3	103,0	102,6	102,2	101,8	101,4	101,0	100,6	100,2	99,8	99,4	99,1	98,7	78	128,47
109,8	109,4	109,0	108,6	108,2	107,8	107,4	107,0	106,6	106,2	105,9	105,5	105,1	104,7	104,3	103,9	103,5	103,1	102,7	102,3	101,9	101,5	101,1	100,7	100,3	99,9	79	130,12
111,2	110,8	110,4	110,0	109,6	109,2	108,8	108,4	108,0	107,6	107,2	106,8	106,4	106,0	105,6	105,2	104,8	104,4	104,0	103,6	103,2	102,8	102,4	102,0	101,6	101,2	80	131,76
112,6	112,2	111,8	111,4	111,0	110,6	110,2	109,7	109,3	108,9	108,5	108,1	107,7	107,3	106,9	106,5	106,1	105,7	105,3	104,9	104,6	104,1	103,7	103,2	102,9	102,5	81	133,41
114,0	113,6	113,2	112,7	112,3	111,9	111,5	111,1	110,7	110,3	109,9	109,5	109,1	108,6	108,2	107,8	107,4	107,0	106,6	106,2	105,9	105,4	105,0	104,5	104,1	103,7	82	135,06
115,4	114,9	114,5	114,1	113,7	113,3	112,9	112,5	112,0	111,6	111,2	110,8	110,4	110,0	109,6	109,1	108,7	108,3	107,9	107,5	107,2	106,6	106,2	105,8	105,4	105,0	83	136,70
116,8	116,3	115,9	115,5	115,1	114,7	114,2	113,8	113,4	113,0	112,6	112,1	111,7	111,3	110,9	110,5	110,0	109,6	109,2	108,8	108,5	107,9	107,5	107,1	106,7	106,3	84	138,35
118,1	117,7	117,3	116,9	116,4	116,0	115,6	115,2	114,7	114,3	113,9	113,5	113,0	112,6	112,2	111,8	111,3	110,9	110,5	110,1	109,7	109,2	108,8	108,4	107,9	107,5	85	140,00
119,5	119,1	118,7	118,2	117,8	117,4	117,0	116,5	116,1	115,7	115,2	114,8	114,4	113,9	113,5	113,1	112,7	112,2	111,8	111,4	111,0	110,5	110,1	109,6	109,2	108,8	86	141,65
120,9	120,5	120,1	119,6	119,2	118,7	118,3	117,9	117,4	117,0	116,6	116,1	115,7	115,3	114,8	114,4	114,0	113,5	113,1	112,7	112,3	111,8	110,9	111,4	110,5	110,0	87	143,29

SOMMES OU DIFFÉRENCES DES NOTATIONS DIRECTES ET INVERSES, CES DERNIÈRES ÉTANT PRISES A LA TEMPÉRATURE DE																										TITRES cherchés	
10°	11°	12°	13°	14°	15°	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°	26°	27°	28°	29°	30°	31°	32°	33°	34°	35°	par poids A.	par volume B.
122,3	121,9	121,4	121,0	120,6	120,1	119,7	119,2	118,8	118,4	117,9	117,5	117,0	116,6	116,2	115,7	115,3	114,8	114,4	114,0	113,6	113,1	112,6	112,2	111,8	111,3	88	144,94
123,7	123,2	122,8	122,4	121,9	121,5	121,0	120,6	120,1	119,7	119,3	118,8	118,4	117,9	117,5	117,0	116,6	116,1	115,7	115,2	114,9	114,4	113,9	113,5	113,0	112,6	89	146,59
125,1	124,6	124,2	123,7	123,3	122,8	122,4	121,9	121,5	121,0	120,6	120,1	119,7	119,2	118,8	118,3	117,9	117,4	117,0	116,5	116,2	115,6	115,2	114,7	114,3	113,9	90	148,23
126,5	126,0	125,6	125,1	124,7	124,2	123,8	123,3	122,8	122,4	121,9	121,5	121,0	120,6	120,1	119,7	119,2	118,7	118,3	117,8	117,5	116,9	116,5	116,0	115,6	115,1	91	149,88
127,9	127,4	127,0	126,5	126,0	125,6	125,1	124,7	124,2	123,7	123,3	122,8	122,4	121,9	121,4	121,0	120,5	120,1	119,6	119,1	118,8	118,2	117,8	117,3	116,8	116,4	92	151,53
129,3	128,8	128,3	127,9	127,4	126,9	126,5	126,0	125,5	125,1	124,6	124,1	123,7	123,2	122,8	122,3	121,8	121,4	120,9	120,4	120,1	119,5	119,0	118,6	117,1	117,6	93	153,18
130,7	130,2	129,7	129,2	128,8	128,3	127,8	127,4	126,9	126,4	126,0	125,5	125,0	124,5	124,1	123,6	123,1	122,7	122,2	121,7	121,4	120,8	120,3	119,8	119,4	118,9	94	154,82
132,0	131,6	131,1	130,6	130,1	129,7	129,2	128,7	128,2	127,8	127,3	126,8	126,3	125,9	125,4	124,9	124,4	124,0	123,5	123,0	122,6	122,1	121,6	121,1	120,6	120,2	95	156,47
133,4	133,0	132,5	132,0	131,5	131,0	130,6	130,1	129,6	129,1	128,6	128,2	127,7	127,2	126,7	126,2	125,8	125,3	124,8	124,3	123,9	123,4	122,9	122,4	121,9	121,4	96	158,12
134,8	134,3	133,9	133,4	132,9	132,4	131,9	131,4	130,9	130,5	130,0	129,5	129,0	128,5	128,0	127,5	127,1	126,6	126,1	125,6	125,2	124,6	124,2	123,7	123,2	122,7	97	159,76
136,2	135,7	135,2	134,7	134,3	133,8	133,3	132,8	132,3	131,8	131,3	130,8	130,3	129,8	129,4	128,9	128,4	127,9	127,4	126,9	126,5	125,9	125,4	124,9	124,5	124,0	98	161,41
137,6	137,1	136,6	136,1	135,6	135,1	134,6	134,1	133,6	133,1	132,7	132,2	131,7	131,2	130,7	130,2	129,7	129,2	128,7	128,2	127,8	127,2	126,7	126,2	125,7	125,2	99	163,06
139,0	138,5	138,0	137,5	137,0	136,5	136,0	135,5	135,0	134,5	134,0	133,5	133,0	132,5	132,0	131,5	131,0	130,5	130,0	129,5	129,0	128,5	128,0	127,5	127,0	126,5	100	164,71
140,4	139,9	139,4	138,9	138,4	137,9	137,4	136,8	136,3	135,8	135,3	134,8	134,3	133,8	133,3	132,8	132,3	131,8	131,3	130,8	130,3	129,8	129,3	128,8	128,3	127,8	101	166,35
141,8	141,3	140,8	140,2	139,7	139,2	138,7	138,2	137,7	137,2	136,7	136,2	135,7	135,1	134,6	134,1	133,6	133,1	132,6	132,1	131,6	131,1	130,6	130,0	129,5	129,0	102	168,00
143,2	142,6	142,1	141,6	141,1	140,6	140,1	139,6	139,0	138,5	138,0	137,5	137,0	136,5	136,0	135,4	134,9	134,4	133,9	133,4	132,9	132,3	131,8	131,3	130,8	130,3	103	169,65
144,6	144,0	143,5	143,0	142,5	142,0	141,4	140,9	140,4	139,9	139,4	138,8	138,3	137,8	137,3	136,8	136,2	135,7	135,2	134,7	134,2	133,6	133,1	132,6	132,1	131,6	104	171,29
145,9	145,4	144,9	144,4	143,8	143,3	142,8	142,3	141,7	141,2	140,7	140,2	139,6	139,1	138,6	138,1	137,5	137,0	136,5	136,0	135,4	134,9	134,4	133,9	133,3	132,8	105	172,94
147,3	146,8	146,3	145,7	145,2	144,7	144,2	143,6	143,1	142,6	142,0	141,5	141,0	140,5	139,9	139,4	138,9	138,3	137,8	137,3	136,7	136,2	135,7	135,1	134,6	134,1	106	174,59
148,7	148,2	147,7	147,1	146,6	146,0	145,5	145,0	144,5	143,9	143,4	142,8	142,3	141,8	141,2	140,7	140,2	139,6	139,1	138,6	138,0	137,5	137,0	136,4	135,9	135,3	107	176,23
150,1	149,6	149,0	148,5	148,0	147,4	146,9	146,3	145,8	145,3	144,7	144,2	143,6	143,1	142,6	142,0	141,5	140,9	140,4	139,9	139,3	138,8	138,2	137,7	137,2	136,6	108	177,88
151,5	151,0	150,4	149,9	149,3	148,8	148,2	147,7	147,1	146,6	146,1	145,5	145,0	144,4	143,9	143,3	142,8	142,2	141,7	141,1	140,6	140,1	139,5	139,0	138,4	137,9	109	179,53
152,9	152,3	151,8	151,2	150,7	150,1	149,6	149,0	148,5	147,9	147,4	146,8	146,3	145,7	145,2	144,6	144,1	143,5	143,0	142,4	141,9	141,3	140,8	140,2	139,7	139,1	110	181,18
154,3	153,7	153,2	152,6	152,1	151,5	151,0	150,4	149,8	149,3	148,7	148,2	147,6	147,1	146,5	146,0	145,4	144,8	144,3	143,7	143,2	142,6	142,1	141,5	141,0	140,4	111	182,82
155,7	155,1	154,6	154,0	153,4	152,9	152,3	151,8	151,2	150,6	150,1	149,5	149,0	148,4	147,8	147,3	146,7	146,2	145,6	145,0	144,5	143,9	143,4	142,8	142,2	141,7	112	184,47
157,1	156,5	155,9	155,4	154,8	154,2	153,7	153,1	152,5	152,0	151,4	150,8	150,3	149,7	149,2	148,6	148,0	147,5	146,9	146,3	145,8	145,2	144,6	144,1	143,5	142,9	113	186,12
158,5	157,9	157,3	156,7	156,2	155,6	155,0	154,5	153,9	153,3	152,8	152,2	151,6	151,0	150,5	149,9	149,3	148,8	148,2	147,6	147,1	146,5	145,9	145,3	144,8	144,2	114	187,76
159,8	159,3	158,7	158,1	157,5	157,0	156,4	155,8	155,2	154,7	154,1	153,5	152,9	152,4	151,8	151,2	150,6	150,1	149,5	148,9	148,3	147,8	147,2	146,6	146,0	145,5	115	189,41
161,2	160,6	160,1	159,5	158,9	158,3	157,8	157,2	156,6	156,0	155,4	154,9	154,3	153,7	153,1	152,5	152,0	151,4	150,8	150,2	149,6	149,1	148,5	147,9	147,3	146,7	116	191,06
162,6	162,0	161,5	160,9	160,3	159,7	159,0	158,5	157,9	157,4	156,9	156,2	155,6	155,0	154,4	153,8	153,3	152,7	152,1	151,5	150,9	150,3	149,8	149,2	148,6	148,0	117	192,11
164,0	163,4	162,8	162,2	161,7	161,1	160,5	159,9	159,3	158,7	158,1	157,5	156,9	156,3	155,8	155,2	154,6	154,0	153,4	152,8	152,2	151,6	151,0	150,4	149,9	149,3	118	194,35
165,4	164,8	164,2	163,6	163,0	162,4	161,8	161,2	160,6	160,0	159,5	158,9	158,3	157,7	157,1	156,5	155,9	155,3	154,7	154,1	153,5	152,9	152,3	151,7	151,1	150,5	119	196,00
166,8	166,2	165,6	165,0	164,4	163,8	163,2	162,6	162,0	161,4	160,8	160,2	159,6	159,0	158,4	157,8	157,2	156,6	156,0	155,4	154,8	154,2	153,6	153,0	152,4	151,8	120	197,65
168,2	167,6	167,0	166,4	165,8	165,2	164,6	163,9	163,3	162,7	162,1	161,5	160,9	160,3	159,7	159,1	158,5	157,9	157,3	156,7	156,1	155,5	154,9	154,3	153,7	153,1	121	199,29
169,6	169,0	168,4	167,7	167,1	166,5	165,9	165,3	164,7	164,1	163,5	162,9	162,3	161,6	161,0	160,4	159,8	159,2	158,6	158,0	157,4	156,8	156,2	155,5	154,9	154,3	122	200,94
171,0	170,3	169,7	169,1	168,5	167,9	167,3	166,7	166,0	165,4	164,8	164,2	163,6	163,0	162,4	161,7	161,1	160,5	159,9	159,3	158,7	158,0	157,4	156,8	156,2	155,6	123	202,59
172,4	171,7	171,1	170,5	169,9	169,3	168,6	168,0	167,4	166,8	166,2	165,5	164,9	164,3	163,7	163,1	162,4	161,8	161,2	160,6	160,0	159,3	158,7	158,1	157,5	156,9	124	204,24
173,7	173,1	172,5	171,9	171,2	170,6	170,0	169,4	168,7	168,1	167,5	166,9	166,2	165,6	165,0	164,4	163,7	163,1	162,5	161,9	161,2	160,6	160,0	159,4	158,7	158,1	125	205,88
175,1	174,5	173,9	173,2	172,6	172,0	171,4	170,7	170,1	169,5	168,8	168,2	167,6	166,9	166,3	165,7	165,1	164,4	163,8	163,2	162,5	161,9	161,3	160,6	160,0	159,4	126	207,53
176,5	175,9	175,3	174,4	174,0	173,3	172,7	172,1	171,4	170,8	170,2	169,5	168,9	168,3	167,6	167,0	166,4	165,7	165,1	164,5	163,8	163,2	162,6	161,9	161,3	160,6	127	209,18
177,9	177,3	176,6	176,0	175,4	174,7	174,1	173,4	172,8	172,2	171,5	170,9	170,2	169,6	169,0	168,3	167,7	167,0	166,4	165,8	165,1	164,5	163,8	163,2	162,6	161,9	128	210,82
179,3	178,7	178,0	177,4	176,7	176,1	175,4	174,8	174,1	173,5	172,9	172,2	171,6	170,9	170,3	169,6	169,0	168,3	167,7	167,0	166,4	165,8	165,1	164,6	163,8	163,2	129	212,47
180,7	180,0	179,4	178,7	178,1	177,4	176,8	176,1	175,5	174,8	174,2	173,5	172,9	172,2	171,6	170,9	170,3	169,6	169,0	168,3	167,7	167,0	166,4	165,7	165,1	164,4	130	214,21

Essais de 50 échantillons de sucres bruts exotiques classés par nuances, depuis la plus sombre jusqu'à la plus blanche.

NUMÉROS des échantillons.	LIEUX de PROVENANCE.	NUANCES.	QUANTITÉS DE SUCRE RÉEL.	NUMÉROS des échantillons.	LIEUX de PROVENANCE.	NUANCES.	QUANTITÉS DE SUCRE RÉEL.
			p. 100				p. 100
1	Brésil	Brun foncé	81	26	Bourbon	Jaunâtre clair	91
2	Martinique	Id.	80	27	Martinique	Id	89
3	Bourbon	Brun jaune	81,5	28	La Havane	Id	90
4	Surinam	Id.	87	29	Id	Id	93
5	Brésil	Id.	84	30	Id	Id	91
6	Bourbon	Rougeâtre	84	31	Guadeloupe	Id	88,5
7	Java	Id.	88,5	32	Bourbon	Id	93
8	Bourbon	Gris sombre	84	33	Guadeloupe	Id	85,5
9	Guadeloupe	Id.	83	34	Id	Id	92
10	Java	Rougeâtre clair	81	35	Id	Id	94
11	Bourbon	Id.	94,5	36	Id	Id	94,5
12	Égypte	Id.	86	37	Id	Id	95
13	Brésil	Id.	82	38	Bourbon	Id	95
14	Id	Id.	86	39	La Havane	Id	96,5
15	Surinam	Brun clair	94	40	Bourbon	Id	96
16	Guadeloupe	Brun jaunâtre	87	41	Guadeloupe	Id	94
17	Surinam	Id.	91,5	42	Id	Id	95
18	Bourbon	Gris jaunâtre	90,5	43	Marie-Galante	Id	95
19	Martinique	Id.	86	44	Guadeloupe	Id	95
20	Id	Id.	89	45	Id	Gris très-clair	96
21	Id	Id.	89,5	46	Id	Id	96,5
22	Id	Jaunâtre	90,5	47	Id	Id	97
23	Brésil	Id.	92	48	Bourbon	Presque blanc	96,5
24	Guadeloupe	Id.	83	49	Guadeloupe	Id	99
25	Id	Jaune rougeâtre	90	50	Nouv.-Orléans	Blanc	100

Essais de betteraves.

LIEUX de CULTURE.	ESPÈCES.	POIDS DES RACINES.	DATES de l'arrachage.	DATES des essais.	SECTIONS des racines.	DENSITÉS DES JUS à + 15° température.	NOTATIONS DIRECTES des jus.	NOTATIONS INDIRECTES. Température.	NOTATIONS INDIRECTES. Déviation.	SOMMES des inversions.	SUCRE contenu dans un litre de jus.
Verrières (Seine-et-Oise). . .	Jaune d'Allemagne . .	Gram. 300	1847. 3 sept.	1847. 8 sept.	Totalité.	103,1	35,55	18°	8,25	41,00	51,06
Id.	Id.	300	id.	id.	Id. . .	104,6	60,50	20	17,60	78,10	95,53
Id.	Id.	300	id.	9 sept.	Id. . .	104,6	60,50	18	17,05	77,55	93,88
Id.	Disette à peau rouge. . .	300	id.	id.	Id. . .	106,7	94,60	21	27,50	122,10	151,53
Id.	Id.	400	id.	id.	Id. . .	105,5	77,60	22	20,90	97,90	124,88
Id.	Blanche. . .	410	14 sept.	16 sept.	Id. . .	105,9	84,70	22	22,00	106,70	131,76
Id.	Id.	280	id.	17 sept.	Id. . .	106,3	89,65	22	25,30	114,95	141,65
Id.	Disette . . .	300	id.	id.	Id. . .	105,5	77,00	21	23,00	100,00	123,53
Id.	Jaune d'Allemagne . .	350	id.	18 sept.	Id. . .	104,3	58,30	20	13,75	72,05	88,94
Id.	Id.	350	id.	19 sept.	Id. . .	104,8	60,50	18	17,60	78,10	96,53
Id.	Blanche. . .	850	30 sept.	2 oct.	Id. . .	104,6	59,40	23	14,85	74,25	92,23
Id.	Id.	214	id.	3 oct.	Id. . .	106,7	88,00	18	26,40	114,40	140,00
Id.	Jaune d'Allemagne . .	600	id.	id.	Id. . .	104,6	63,80	20	17,60	81,40	100,47
Id.	Id.	250	id.	id.	Id. . .	105,0	66,55	23	20,90	87,40	108,70
Id.	Disette. . . .	500	id.	4 oct.	Id. . .	106,0	85,80	18	26,95	112,75	138,35
Id.	Id.	400	id.	id.	Id. . .	106,1	86,35	21	27,50	113,85	140,00
Santes (Nord). .	Blanche. . .	1,500	1er nov.	5 nov.	Centre .	105,0	61,60	16	18,70	80,30	97,17
Id.	Même racine.	1,500	id.	id.	Tête . .	105,2	62,70	13	20,00	83,70	100,47
Verrières (Seine-et-Oise). . . .	Blanche. . .	200	10 nov.	12 nov.	Centre .	105,6	64,90	17	23,65	88,55	107,06
Id.	Id.	200	id.	18 nov.	Tête . .	106,0	81,40	17	27,50	108,90	131,76
Santes (Nord) . .	Jaune. . . .	1,500	15 déc.	16 déc.	Id. . .	105,4	63,80	12	18,15	81,95	97,17
Id.	Même racine.	1,500	id.	id.	Centre .	105,4	68,20	14	19,80	88,00	105,41
Id.	Blanche . . .	1,500	id.	id.	Tête . .	106,0	81,40	17	25,30	106,70	130,12
Id.	Même racine.	1,500	id.	id.	Centre .	105,8	75,90	22	25,30	101,20	125,17
			1848.	1848.							
Id.	Blanche. . .	1,500	1er janv.	3 janv.	Tête . .	104,7	55,55	17	15,95	71,50	87,29
Id.	Même racine.	1,500	id.	id.	Centre .	105,0	66,00	15	21,45	87,45	105,41
Id.	Jaune. . . .	1,500	id.	5 janv.	Tête . .	105,2	63,25	14	18,70	81,95	98,82
Id.	Même racine.	1,500	id.	id.	Centre .	105,4	68,75	15	20,35	89,10	107,06
Lisandré (Côtes-du-Nord) . . .	Blanche. . .	1,500	15 janv.	23 janv.	Totalité.	103,4	27,50	13	09,90	37,40	44,47
Id.	Rose	1,000	id.	id.	Id. . .	105,5	56,10	10	22,00	78,10	92,23
Santes (Nord). .	Blanche. . .	1,700	18 janv.	20 janv.	Tête . .	105,0	57,20	10	17,60	74,80	88,94
Id.	Même racine.	1,700	id.	id	Centre .	105,4	69,30	10	23,10	92,40	108,70
Id.	Jaune. . . .	1,300	id.	26 janv.	Tête . .	104,6	48,40	15	13,20	61,60	74,11
Id.	Même racine.	1,300	id.	id.	Id. . .	104,6	56,10	10	17,50	73,60	88,94

SUCRE DE LAIT. — LACTINE. — LACTOSE. $C^{24}H^{24}O^{24}$.

C^{24}	1800,00		40,00
H^{24}	2400,00		53,33
O^{24}	300,00		6,67
	4500,00		100,00

Propriétés. — Le sucre de lait pur se présente en cristaux prismatiques à quatre pans, terminés par des sommets à quatre faces. Celui qu'on trouve dans le commerce est ordinairement en masses cristallines, compactes et demi-transparentes. Le sucre de lait a une saveur douce et agréable ; c'est à sa présence dans le lait que ce liquide doit sa saveur sucrée. La densité du sucre de lait est de 1,543. Ce sucre dévie à droite la lumière polarisée. 122,587 parties de sucre de lait produisent la même rotation que 100 parties de sucre de canne (M. Poggiale). Cette substance présente un pouvoir rotatoire plus grand au moment de sa dissolution. La diminution de son pouvoir rotatoire exige un temps qui varie avec la température et la concentration de la liqueur : cette diminution est fort lente à 0° et instantanée à 100°.

Le sucre de lait, chauffé à 120°, perd 2 équivalents d'eau sans entrer en fusion ; il abandonne 3 nouveaux équivalents d'eau à 150°, et présente la même composition que dans sa combinaison avec l'oxyde de plomb. Le sucre de lait anhydre a donc pour formule $C^{24}H^{19}O^{19}$. Le sucre de lait, chauffé à 170°, change entièrement de nature, et se transforme en acides bruns.

Quelques chimistes admettent pour le sucre de lait cristallisé la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$, et pour le sucre de lait desséché à 100°, $C^{12}H^{11}O^{11}$.

(MM. Staedeler et Krause, Dubrunfaut.)

Le sucre de lait se dissout dans l'eau froide avec élévation de température ; l'eau qui est saturée à + 10° par un contact prolongé avec un excès de ce sucre, acquiert une densité de 1055, et, dans cet état, elle retient 0,1455 de son poids de sucre de lait. Cette dissolution saturée, abandonnée à une évaporation spontanée dans l'air sec, à la température de + 10°, ne commence à déposer des cristaux que lorsqu'elle est arrivée à une densité de 1063. L'eau renferme alors 0,2164 de son poids de sucre de lait modifié par la dissolution. Ce fait, analogue aux phénomènes de sursaturation étudiés par Lœwel, démontre dans le sucre de lait dissous une propriété qui confirme la distinction qui est révélée par la rotation. En effet, ce sucre est plus soluble dans l'eau que le sucre cristallisé dans le rapport de 3 : 2. (M. Dubrunfaut.)

Le sucre de lait est inaltérable à l'air et insoluble dans l'alcool et l'éther.

Les acides étendus transforment le sucre de lait en un glucose particulier. Ce glucose, que l'on pourrait désigner avec M. Berthelot sous le

nom de *galactose*, avait été confondu avec le glucose ordinaire, mais il en diffère en ce qu'il fournit de l'acide mucique par l'action de l'acide azotique (M. Bouchardat). Le galactose en donne même à poids égal deux fois autant que le sucre de lait : il réduit à poids égal la même quantité de tartrate cupro-potassique que le glucose ordinaire ; il cristallise plus facilement que le glucose ordinaire ; il est très-peu soluble dans l'alcool froid. Son pouvoir rotatoire, qui est dextrogyre comme celui du glucose ordinaire, est aussi presque double dans les premiers moments de la dissolution : il ne devient permanent qu'au bout de quelques heures ou sous l'influence de l'ébullition. (MM. Dubrunfaut, Pasteur.)

Les acides concentrés colorent le sucre de lait et produisent de l'acide ulmique : l'acide azotique le convertit en acide oxalique, en acide mucique et en acide tartrique. Lorsque, après avoir neutralisé à moitié par la potasse les eaux mères provenant de la préparation de l'acide mucique au moyen du sucre de lait et de l'acide azotique, on abandonne au repos, le liquide se prend en une masse blanche, cristalline, composée de bitartrate de potasse, exempt de saccharate. (M. J. Liebig.)

La transformation du sucre de lait en acide mucique par l'action de l'acide azotique le rapproche des gommes, et empêche de le confondre avec certaines autres espèces de sucres qui, dans les mêmes circonstances, ne donnent jamais d'acide mucique.

Le sucre de lait se dissout, sans s'oxyder, dans un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique concentré ; si l'on verse de l'eau dans la liqueur, il se précipite une substance azotée d'une nature particulière. Ce produit est soluble dans l'alcool bouillant ; il cristallise avec facilité, et détone violemment lorsqu'on le chauffe au-dessus de 100°. (M. Vohl.)

Le sucre de lait se combine avec l'acide tartrique en deux proportions pour former un acide tribasique contenant 1 équivalent de sucre et 2 équivalents d'acide tartrique, et un acide bibasique renfermant 2 équivalents de sucre de lait et 2 équivalents d'acide tartrique. Ces deux acides ont reçu le nom d'*acides lactotartriques*. (M. Berthelot.)

Le sucre de lait, chauffé avec un alcali, à l'abri du contact de l'air, prend une teinte d'un jaune brun, et donne naissance à de l'acide glucique et à de l'acide mélassique.

Une dissolution de sucre de lait soumise à l'ébullition avec cinq à six fois son poids de sulfate de cuivre et de la soude caustique donne un précipité qui est redissous par un excès d'alcali. En continuant l'ébullition, il se précipite de l'hydrate de protoxyde de cuivre. La liqueur filtrée, qui est jaune, laisse déposer du sulfate de soude. Les eaux mères évaporées donnent un résidu qui abandonne à l'alcool deux sels de soude : l'un précipitable par l'acétate, l'autre par le sous-acétate de plomb. Le premier, qui a reçu le nom d'*acide gallactique*, $C^{14}H^{3}O^{7},2HO$, en raison de son analogie de composition avec l'acide gallique, se forme lorsqu'il y a un excès d'oxyde de cuivre dans la liqueur alcaline. Le second, qui est le résultat d'une oxydation moins complète et se rapproche de

l'acide métapectique par sa composition et par ses propriétés, a été désigné sous le nom d'*acide pectolactique*, $C^{16}H^{6}O^{10},2HO$.

(MM. Boedecker et Struckmann.)

Le sucre de lait se combine avec la potasse, la soude, la baryte et la chaux; il s'unit en plusieurs proportions avec l'oxyde de plomb; le sucre de lait, réduit en poudre, absorbe le gaz ammoniac et le gaz acide chlorhydrique.

Les sels de cuivre, d'argent et de mercure sont réduits, en présence de la potasse, par une dissolution bouillante de sucre de lait.

La fermentation du sucre de lait constitue un des points les plus curieux de son histoire; elle donne des résultats variables suivant la nature et l'état du ferment. C'est ainsi que lorsqu'on porte un lait frais à la température de 40°, le caséum contenu dans le lait agit dans ce cas comme un ferment alcoolique et transforme le sucre de lait en alcool et en acide carbonique. Il est probable que le sucre de lait contenu dans le lait se transforme en glucose avant de fermenter. Mais si l'on expose le lait pendant un certain temps à l'air et qu'on laisse le caséum s'altérer, ce corps agit alors d'une manière toute différente sur le sucre de lait: il lui fait éprouver une modification isomérique, et le change en acide lactique. (MM. Boutron et Fremy.)

Plusieurs matières animales altérées à l'air peuvent, en présence du sucre de lait, produire la fermentation lactique.

La production d'acide lactique est accompagnée d'une petite quantité d'alcool (M. Berthelot). Cependant la neutralisation diminue la proportion d'alcool, tandis qu'elle augmente celle de l'acide lactique. Ainsi 100 parties de sucre de lait ont donné 25 parties d'acide lactique en neutralisant la liqueur par le fer, et 44,25 du même acide en saturant par le carbonate de chaux. (M. Lubold.)

Préparation. — Le sucre de lait se rencontre dans le lait des mammifères et même dans celui des carnivores soumis au régime exclusif de la viande. Pour l'extraire, on traite le lait par un acide qui détermine la coagulation du caséum; en évaporant convenablement la liqueur filtrée, on obtient des cristaux de sucre de lait. La liqueur est souvent clarifiée avec du charbon animal.

On prépare en Suisse le sucre de lait par l'évaporation du petit-lait après la séparation de la crème et de la matière caséeuse dont on se sert pour la fabrication du fromage de Gruyère.

DOSAGE DU SUCRE DE LAIT.

Le sucre de lait peut être dosé, dans le lait, ou par la méthode volumétrique, ou à l'aide du saccharimètre de M. Soleil.

Méthode volumétrique. — La liqueur normale destinée à doser le sucre de lait s'obtient en ajoutant à une dissolution de sulfate de cuivre du

bitartrate de potasse et en dissolvant dans la potasse caustique le précipité formé. Le liquide filtré est limpide et d'un bleu intense.

La dissolution alcaline d'oxyde de cuivre étant préparée, il faut en déterminer le titre avec beaucoup de soin à l'aide d'une dissolution contenant un poids déterminé de sucre de lait. Le titre de la liqueur est fixé par la quantité de sucre de lait employée pour en décolorer un volume connu. 20 centimètres cubes d'une liqueur faite dans les proportions suivantes sont entièrement décolorés par 136 milligrammes de sucre de lait. On fait deux dissolutions : l'une contenant, sulfate de cuivre, 40 grammes ; eau distillée, 160 grammes ; une autre renfermant, soude caustique, 130 grammes ; tartrate neutre de potasse, 160 grammes ; eau distillée, 160 grammes. Ces deux dissolutions sont réunies et mélangées à une quantité d'eau suffisante pour que la liqueur occupe à la température de 15° un volume de 1154 centimètres cubes.

Pour faire l'essai du lait, il est préférable de séparer la matière grasse et le caséum par la coagulation, car l'opacité du lait ne permettrait pas de saisir le moment où le bi-oxyde de cuivre est entièrement réduit. Le lait ainsi préparé constitue le *petit-lait*.

Les instruments nécessaires pour l'essai du petit-lait sont :

1° Un petit ballon pouvant contenir 70 à 80 grammes d'eau ;

2° Une burette dont chaque division égale 1 centimètre cube ;

3° Une pipette contenant un volume d'eau de 10 à 20 centimètres cubes.

Ces trois petits instruments étant disposés, on prend avec la pipette 20 centimètres cubes de liqueur d'épreuve qui sont introduits dans le ballon en ajoutant 20 à 25 grammes d'eau et 2 ou 3 grammes de potasse caustique, puis on porte le liquide à l'ébullition. On remplit la burette de petit-lait et l'on verse goutte à goutte dans la liqueur titrée jusqu'à ce que la teinte bleue ait complétement disparu ; il se forme un précipité jaune d'hydrate de protoxyde de cuivre qui ne tarde pas à devenir rouge. Il faut avoir soin de chauffer le ballon après chaque addition de petit-lait. Lorsque l'opération est achevée, on lit sur la burette la quantité de petit-lait employée, et, à l'aide d'une proportion, on détermine le poids du sucre. Supposons que la liqueur soit décolorée par 4 centimètres cubes de petit-lait, sachant que le même résultat est obtenu avec 136 milligrammes de sucre de lait, nous aurons la proportion :

$$4 : 0{,}136 :: 1000 : x = 44{,}0.$$

Donc un litre ou 1000 grammes du petit-lait essayé contiennent 44 grammes de sucre de lait. Les résultats sont plus exacts en étendant le petit-lait de son volume d'eau distillée et multipliant par 2 le chiffre obtenu.

Le lait vendu à Paris ne contient que 35 à 45 grammes de sucre par litre de petit-lait, tandis que le lait normal doit contenir en moyenne

5gr,7 par 1000 grammes de lait, soit 57 de sucre par 1000 grammes de petit-lait.

Méthode par la saccharimétrie optique (1). — On peut par cette méthode déterminer avec une exactitude rigoureuse la quantité de sucre que contient le petit-lait. Pour faire cette expérience, il faut d'abord coaguler le lait au moyen de l'acide acétique ou de l'acide sulfurique à la température de 40° ou 50°, filtrer, et ajouter au liquide filtré quelques gouttes d'acétate de plomb qui déterminent un précipité abondant. La liqueur, filtrée une seconde fois, est d'une transparence parfaite et très-propre à ce genre de recherches.

Le petit-lait ainsi préparé est introduit dans un tube d'observation de 20 centimètres de longueur; on ferme ce tube et on le place sur l'instrument afin d'obtenir le nombre de degrés indiquant la déviation que la lumière polarisée éprouve en traversant le liquide sucré. Le degré étant trouvé, il suffit alors de consulter la table suivante pour connaître la quantité de sucre contenue dans un litre de petit-lait.

DEGRÉS trouvés.	QUANTITÉ DE SUCRE contenue dans un litre de petit-lait.	DEGRÉS trouvés.	QUANTITÉ DE SUCRE contenue dans un litre de petit-lait.	DEGRÉS trouvés.	QUANTITÉ DE SUCRE contenue dans un litre de petit-lait.
	gr.		gr.		gr.
15	30,28	24	48,45	33	66,62
16	32,30	25	50,47	34	68,64
17	34,32	26	52,49	35	70,66
18	36,34	27	54,51	36	72,68
19	38,36	28	56,53	37	74,70
20	40,38	29	58,55	38	76,72
21	42,39	30	60,57	39	78,74
22	44,41	31	62,58	40	80,76
23	46,43	32	64,60	100	201,90

201,90 est la quantité de sucre de lait qui, dissoute dans 1000 centimètres cubes d'eau distillée, produit une déviation de 100°. Connaissant ce chiffre, sans recourir à la table, il serait facile de déterminer le poids du sucre de lait par la proportion suivante, où nous supposerons que le degré trouvé est 30 :

$$100 : 201{,}90 :: 30 : x = 60{,}57.$$

Le petit-lait renfermant 57 grammes de sucre marque 28°; mais il est nécessaire d'accorder une tolérance de 1° à 2°. (M. Poggiale.)

Usages. — Le sucre de lait s'emploie en médecine. A une époque où

(1) Nous avons donné, au chapitre Analyse des sucres, la description du saccharimètre de M. Soleil.

34064

le prix du sucre était très-élevé, on s'est servi du sucre de lait pour frauder les cassonades. Cette falsification peut se reconnaître en traitant la cassonade par l'alcool à 33°, qui ne dissout que le sucre et laisse le sucre de lait.

MÉLITOSE. $C^{12}H^{11}O^{11},3HO$.

La manne d'Australie est une exsudation sucrée produite à Van-Diemen par diverses espèces d'*Eucalyptus*. Elle se présente en petites masses blanches arrondies, peu cohérentes, grenues à la surface, d'un goût douceâtre, analogue à celui de la manne ordinaire.

Cette substance avait déjà été examinée antérieurement par M. Johnston, qui y avait signalé la présence d'un principe sucré cristallisable particulier.

M. Berthelot, qui a repris l'étude de ce sucre, lui a donné le nom de *mélitose*, en lui assignant la formule $C^{12}H^{11}O^{11},3HO$. Il l'a obtenu en traitant la manne d'Australie par l'eau et le noir animal, abandonnant la dissolution à l'évaporation spontanée, comprimant les cristaux formés et les faisant recristalliser. Le mélitose se présente alors sous forme d'aiguilles entrelacées d'une extrême ténuité. La saveur de cette substance est très-légèrement sucrée. Sa solubilité dans l'eau est comparable à celle de la mannite, et ses dissolutions cristallisent jusqu'au bout sans devenir sensiblement sirupeuses : elles présentent une certaine tendance à se couvrir de moisissures. Le mélitose, dissous dans une petite quantité d'eau, n'est pas précipité par l'alcool ordinaire.

Le mélitose, séché à froid et à l'air libre, est représenté par la formule $C^{12}H^{11}O^{11} + 3HO$; il perd, à 100°, 2 équivalents d'eau, et devient alors $C^{12}H^{11}O^{11} + HO$; enfin il perd encore, à 130°, un équivalent d'eau et répond à la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$; mais il commence déjà à s'altérer à cette température, dégage une odeur particulière, et présente, après le refroidissement, l'aspect et la consistance du sucre d'orge. Enfin, si l'on chauffe plus fortement, le mélitose se colore, dégage une odeur de caramel, puis se carbonise et brûle sans résidu.

Le mélitose, dissous dans l'eau, dévie à droite le plan de polarisation. Son pouvoir rotatoire rapporté à la teinte de passage est égal à + 88°. Ce pouvoir est supérieur d'un quart environ à celui du sucre de canne ; il est modifié et diminué d'un tiers par l'action de l'acide sulfurique. Le mélitose ne se colore pas sensiblement lorsqu'on le chauffe à 100° avec de l'hydrate de baryte et un peu d'eau, et conserve ses propriétés caractéristiques. Il ne réduit pas à l'ébullition le tartrate de cuivre et de potasse, et l'action de la baryte ne lui communique pas cette propriété.

Les acides exercent sur le mélitose une action très-profonde. En effet, le mélitose, maintenu à 100° pendant deux heures en contact avec l'acide chlorhydrique fumant, se transforme en grande partie en une

matière noire et insoluble. Si on le fait bouillir avec un peu d'acide sulfurique, il donne une liqueur qui, neutralisée par la craie et filtrée, présente alors la propriété de réduire le tartrate de cuivre et de potasse. Cette même liqueur bouillante jaunit fortement sous l'influence de la potasse ou de la baryte. Si, après l'avoir neutralisée par la craie, on l'évapore, on obtient une substance sucrée non cristallisable, différente du mélitose. L'acide azotique étendu de son volume d'eau transforme le mélitose en un liquide sirupeux, très-peu stable ; un nouveau traitement par l'acide azotique produit de l'acide mucique ; un troisième traitement fournit de l'acide oxalique. Au contact de la levûre de bière, le mélitose fermente en donnant de l'alcool et de l'acide carbonique ; mais il ne dégage que la moitié de l'acide carbonique, auquel donne naissance un poids égal de glucose.

La matière sucrée incristallisable obtenue en modifiant le mélitose par l'acide sulfurique, étant soumise à la fermentation, se comporte comme le mélitose, et produit exactement la moitié de la quantité d'acide carbonique à laquelle donnerait naissance un même poids de glucose.

La liqueur qui reste, après la fermentation du mélitose, renferme un principe sucré, l'*eucalyne*, qui ne fermente pas dans les mêmes conditions que le mélitose, et dont la proportion est précisément égale à la moitié du mélitose employé.

Le phénomène qui se passe dans ce cas, peut être représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{2(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Mélitose.}} = 4CO^2 + 2(C^4H^6O^2) + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Eucalyne.}}.$$

Ainsi le mélitose peut être regardé comme formé par l'union à équivalents égaux de deux composés isomères dont un seul est fermentescible. L'action de la levûre de bière désunit ces deux éléments et détruit l'un sans attaquer l'autre ; toutefois elle laisse apparaître dans ce dernier principe quelques propriétés qu'il ne possédait pas dans la combinaison, celle, par exemple, d'être attaqué par la baryte et de réduire le tartrate cupro-potassique.

Ce dédoublement du mélitose peut être représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{2(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Mélitose.}} + 2(HO) = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Eucalyne.}}.$$

(M. Berthelot.)

TRÉHALOSE. $C^{12}H^{11}O^{11},2HO$.

Le tréhalose a été découvert par M. Berthelot dans une manne envoyée de Turquie à l'Exposition universelle de 1855, sous le nom de *tréhala*.

Cette dernière substance est employée en Orient dans l'alimentation; elle est produite par un insecte de la famille des Curculionides (*Larinus nidificans*) aux dépens d'un végétal du genre *Echinops* (tribu des Cinarées). Le tréhala se présente sous la forme de coques blanches, ovoïdes, creuses, à surface interne unie, à surface externe rugueuse. Le tréhala, traité par l'eau, se gonfle et se change en une bouillie mucilagineuse. Il contient de la gomme, du tréhalose, un amidon particulier beaucoup moins attaquable par l'eau que celui du blé et de la pomme de terre.

Le seigle ergoté contient d'autre part une variété de sucre découverte par M. Wiggers, et que MM. Liebig et Pelouze avaient considérée comme de la mannite. M. Mitscherlich, ayant repris l'étude de cette substance, a constaté qu'elle forme une variété particulière de sucre à laquelle il a donné le nom de *mycose*. M. Berthelot, en comparant les propriétés du mycose avec celles du tréhalose, a reconnu que ces deux substances étaient identiques.

Le tréhalose cristallise en octaèdres rectangulaires brillants et durs, croquant sous la dent, doués d'un goût fortement sucré, mais moins caractérisé que celui du sucre de canne.

Le tréhalose, cristallisé et séché à froid au contact de l'air, a pour formule $C^{12}H^{11}O^{11} + 2HO$.

Le tréhalose, fondu et séché à 130°, a perdu 2 équivalents d'eau et correspond à la formule $C^{12}H^{11}H^{11}$.

Le tréhalose cristallisé, conservé pendant longtemps à l'air libre ou dans des tubes mal bouchés, surtout en été, peut perdre une portion de son eau de cristallisation : il ne retient plus alors qu'une portion d'eau variable qui peut s'abaisser jusqu'à 5 centièmes, c'est-à-dire un seul équivalent.

La manière dont le tréhalose se déshydrate sous l'influence de la chaleur offre quelques phénomènes curieux. En effet, suivant le rapport qui existe entre la vitesse d'échauffement de la matière et celle de sa déshydratation, on peut déterminer sa fusion à toute température comprise entre 100° et 200°. Le tréhalose, maintenu à 100° au fond d'un long tube, fond au bout de quelque temps en un liquide vitreux et transparent. Il ne peut fondre dans une capsule qu'entre 120° et 140°, et il peut même demeurer solide à 180°. Le tréhalose, fondu à 120° et au-dessus, achève de perdre son eau de cristallisation avec boursouflement et en devenant de plus en plus visqueux, sans pourtant se solidifier complétement. Le tréhalose fondu se solidifie par le refroidissement en formant une masse semblable à du sucre d'orge. Il n'éprouve aucune altération sensible de la part de la chaleur au-dessous de 180° ; il peut même être chauffé à 200° et être obtenu de nouveau cristallisé par voie de dissolution.

Ces caractères prouvent que le tréhalose est plus stable que le sucre de canne et les autres sucres fermentescibles connus actuellement. En

effet, tous ces sucres, maintenus à 180° ou même au-dessous, sont complétement détruits.

Le tréhalose lui-même, chauffé au-dessus de 200°, se décompose, perd de l'eau et se change en une matière noire, insoluble, avec dégagement de gaz et d'une odeur de caramel. Il brûle à l'air libre avec une flamme rougeâtre, en laissant un charbon combustible sans résidu.

Le tréhalose est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, presque insoluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool bouillant. Il se dépose en cristaux réguliers pendant le refroidissement de sa dissolution alcoolique. Sa dissolution aqueuse peut être amenée à l'état visqueux sans cristalliser, si ce n'est au bout d'un certain temps. Ses cristaux, formés par évaporation spontanée, sont souvent plus gros, mais moins réguliers. Lorsqu'ils ont été obtenus par cette voie sur une lame de verre, et examinés au microscope, ils présentent l'aspect de lamelles épaisses, carrées, avec l'une des diagonales fortement accusée. Les angles se trouvent parfois remplacés par des biseaux.

Le tréhalose possède un pouvoir rotatoire dextrogyre comme la plupart des sucres connus. Son pouvoir, rapporté à la teinte de passage et au tréhalose anhydre, $C^{12}H^{11}O^{11}$, est égal à + 220°.

Ce pouvoir, rapporté au tréhalose cristallisé, $C^{12}H^{11}O^{11} + 2HO$, est égal à + 199°.

Le pouvoir rotatoire du tréhalose est donc triple de celui du sucre de canne et plus grand que celui de tous les sucres connus.

Le pouvoir rotatoire du tréhalose dissous varie à peine avec la température. Il est sensiblement le même dans les premiers moments qui suivent la dissolution, et vingt-quatre heures plus tard. Il ne varie pas davantage si l'on opère sur du tréhalose déshydraté par la chaleur.

Ces caractères optiques sont tout à fait distincts de ceux du glucose de raisin récemment dissous : en effet, la déviation exercée par ce dernier diminue rapidement avec le temps ; ces caractères s'écartent également de ceux du glucose de fruits lévogyre, dont le pouvoir rotatoire décroît très-vite à mesure que la température s'élève.

La manière dont le pouvoir rotatoire du tréhalose se modifie sous l'influence des acides est très-caractéristique. Tandis que le sucre de canne est modifié presque instantanément à 100° par les acides minéraux étendus et transformé en un sucre lévogyre, mélange de deux glucoses à équivalents égaux, le tréhalose ne se modifie qu'avec une extrême lenteur sous l'influence de l'acide sulfurique, même à 100°, et finit par se changer en un sucre dextrogyre, quatre fois moins actif sur la lumière polarisée, probablement unique et identique avec le glucose de raisin.

Le tréhalose, soumis à l'action de la levûre de bière, ne fermente qu'avec une extrême lenteur, et d'une manière irrégulière et très-incomplète. Au contraire, le glucose obtenu en modifiant le tréhalose par l'acide sulfurique fermente immédiatement sous l'influence de la levûre ; il se détruit en totalité et forme de l'acide carbonique et de l'alcool.

Les réactions du tréhalose présentent une grande analogie avec celles du sucre de canne. En effet, ni la potasse, ni la baryte n'altèrent le tréhalose à 100° ; l'acétate de plomb ammoniacal le précipite ; il ne réduit pas d'une manière marquée le tartrate cupro-potassique : ces caractères lui sont communs avec le sucre de canne.

Les caractères suivants appartiennent à la plupart des sucres ; mais le tréhalose résiste un peu plus que les autres à l'action décomposante des réactifs suivants : le tréhalose, chauffé à 100° avec l'acide chlorhydrique fumant, noircit et se détruit lentement ; il se carbonise rapidement à 100° par l'action de l'acide sulfurique concentré. L'acide azotique le change en acide oxalique, sans qu'il se produise d'acide mucique.

Le tréhalose, chauffé à 180° avec les acides stéarique, benzoïque, butyrique, acétique, forme en petite quantité des combinaisons neutres.

Il se change, comme on l'a déjà dit, sous l'influence de l'acide sulfurique dilué, en un sucre analogue au glucose de raisin ou même identique avec ce glucose. Ce sucre peut être isolé en saturant l'acide par du carbonate de chaux, évaporant, reprenant par l'alcool, etc. ; on obtient ainsi un sirop sucré qui, abandonné à lui-même, finit par se changer en une masse grenue et cristalline. Ce sucre modifié réduit le tartrate cupro-potassique et est détruit par les alcalis, comme le sucre de canne interverti.

Le tréhalose, constitue, d'après l'ensemble des caractères qui précèdent, un sucre particulier analogue au sucre de canne, mais beaucoup plus stable.

Préparation. — Pour obtenir le tréhalose, on traite par l'alcool bouillant la manne de Turquie pulvérisée. Tantôt le tréhala cristallise immédiatement par simple refroidissement ; tantôt il est nécessaire de concentrer la solution jusqu'à consistance de sirop et de l'abandonner à elle-même pendant quelques jours. Ces cristaux, isolés et comprimés, sont lavés avec de l'alcool froid, soumis à l'ébullition avec une petite quantité d'alcool pour les purifier, et dissous dans l'alcool bouillant en présence du noir animal. La liqueur refroidie dépose des cristaux que l'on fait cristalliser une troisième et même une quatrième fois dans l'alcool. Ces cristaux constituent le tréhalose pur. (M. Berthelot.)

Le tréhalose peut aussi être obtenu en épuisant par l'eau le seigle ergoté finement pulvérisé ; la liqueur filtrée est précipitée par le sous-acétate de plomb ; la dissolution est débarrassée de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré et évaporée au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. La liqueur, abandonnée à elle-même, laisse déposer des cristaux. Quand ils n'augmentent plus, on les sépare de l'eau mère et on les lave avec de l'alcool, dans lequel ils sont insolubles. Des dissolutions et des cristallisations successives permettent de les obtenir incolores et transparents avec des faces bien nettes. Ils prennent un éclat remarquable en se déposant, par le refroidissement, d'une dissolution ren-

fermant de l'alcool. Un kilogramme de seigle ergoté donne un gramme de tréhalose. (M. MITSCHERLICH.)

MÉLÉZITOSE. $C^{12}H^{11}O^{11}$.

La manne de Briançon, exsudation sucrée produite par le mélèze (*Larix europœa*), contient une variété de sucre qui a reçu le nom de *mélézitose*.

Le mélézitose se présente sous la forme de très-petits cristaux, durs et brillants. Ces cristaux, examinés au microscope, paraissent être des prismes rhomboïdaux obliques analogues à ceux du sucre de canne. Ils présentent, lorsqu'ils sont vus en masse, une apparence opaque que n'offrent pas les cristaux isolés, et qui semble due à un commencement d'efflorescence. Leur goût est sucré, analogue à celui du glucose, et par conséquent beaucoup plus faible que celui du sucre de canne.

Le mélézitose, séché à 110°, présente la même composition que le sucre de canne et le tréhalose, et correspond à la formule $C^{12}H^{11}O^{11}$.

Le mélézitose paraît retenir, à la température ordinaire, de l'eau de cristallisation; mais il la perd si facilement par efflorescence, que la proportion de cette eau n'a pu être établie avec certitude.

Le mélézitose, soumis à l'action de la chaleur, se déshydrate, puis fond au-dessous de 140° en un liquide transparent, sans éprouver d'altération sensible. Ce liquide se solidifie, par le refroidissement, en une masse vitreuse semblable à du sucre d'orge.

Le mélézitose se décompose au-dessous de 200°, avec des phénomènes analogues à ceux que présentent les autres sucres.

Le mélézitose est très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'éther, presque insoluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'alcool ordinaire bouillant. L'alcool absolu, ajouté à une solution aqueuse concentrée de mélézitose, le précipite lentement sous forme cristallisée; sa solution aqueuse, abandonnée à l'évaporation spontanée, devient sirupeuse et demeure longtemps sans cristalliser.

Le mélézitose est dextrogyre comme le sucre de canne; son pouvoir rotatoire, rapporté à la teinte de passage, est égal à + 94°,1. Ce pouvoir rotatoire est supérieur d'un tiers à celui du sucre de canne, inférieur d'un douzième à celui du mélitose; il est égal aux trois septièmes de celui du tréhalose. Il varie, comme celui du sucre de canne, sous l'influence des acides étendus. Le mélézitose se modifie sous l'influence des acides un peu plus lentement que le sucre de canne, mais plus rapidement que le tréhalose; il ne change pas de signe, et paraît, de même que le tréhalose, revenir à l'état d'un sucre unique, le glucose de raisin, tandis que le sucre de canne s'intervertit et fournit deux glucoses mélangés à équivalents égaux. Ces remarques sont tout à fait essentielles. Pour les compléter, il est bon de remarquer que le mélitose, également dextrogyre, est modifié par les acides sans changer de signe, réduit aux

trois cinquièmes de son pouvoir rotatoire, et transformé, comme le sucre de canne, en un mélange à poids égaux de deux corps isomères dont un seul est fermentescible.

Ces analogies se poursuivent dans la fermentation : en effet, le mélézitose, traité par la levûre, fermente d'une manière lente et incomplète, parfois même tout à fait nulle ; mais il fermente immédiatement lorsqu'il a été modifié et se change presque entièrement en alcool et en acide carbonique par l'action de l'acide sulfurique. Ces caractères rappellent tout à fait ceux du tréhalose et jusqu'à un certain point ceux du sucre de canne, plus difficilement fermentescible que le glucose.

Les réactions générales du mélézitose sont tout à fait semblables à celles du sucre de canne. En effet, le mélézitose n'est pas détruit à 100° par les alcalis ; l'acétate de plomb ammoniacal le précipite. Il ne réduit pas d'une manière marquée le tartrate cupro-potassique. L'acide sulfurique concentré le carbonise à froid ; il brunit rapidement sous l'influence de l'acide chlorhydrique bouillant. L'acide azotique le change en acide oxalique, sans qu'il se produise d'acide mucique. Le mélézitose se change, par l'action de l'acide sulfurique dilué, en un sucre analogue au glucose de raisin, ou même identique avec ce glucose. Ce sucre peut être obtenu en saturant l'acide par du carbonate de chaux, évaporant, reprenant par l'alcool, etc. Après quelques semaines de repos, il cristallise en petits grains semblables à ceux du glucose de raisin ; il réduit le tartrate cupro-potassique, est détruit par les alcalis, fermente directement, etc., de même que le sucre de canne interverti et le tréhalose modifié.

On voit, d'après l'ensemble de ces caractères, que le mélézitose présente avec le sucre de canne la plus frappante analogie et ne peut en être distingué que par une étude très-attentive. Il en diffère surtout par un pouvoir rotatoire un peu plus grand, et qui ne change pas de signe sous l'influence des acides, et par une résistance un peu plus marquée à l'action du ferment et des réactifs.

PRÉPARATION. — Le mélézitose est obtenu en traitant la manne de Briançon par l'alcool bouillant ; la liqueur sirupeuse est évaporée à consistance d'extrait et abandonnée à elle-même pendant quelques semaines. Le mélézitose cristallise dans une eau mère sirupeuse ; on le comprime, on le lave avec de l'alcool tiède et on le fait recristalliser dans l'alcool bouillant. (M. BERTHELOT.)

DEUXIÈME CLASSE.

SORBINE. $C^{12}H^{12}O^{12}$.

C^{12}	900,00		40,00
H^{12}	150,00		6,67
O^{12}	1200,00		53,33
	2250,00		100,00

PROPRIÉTÉS. — La sorbine cristallise en octaèdres rectangulaires, brillants et transparents; la densité de ces cristaux est égale à 1,65 et leur saveur franchement sucrée et assez prononcée; ils fondent sans rien perdre de leur poids, et répandent une odeur de sucre brûlé quand on les projette sur des charbons ardents; ils sont solubles dans l'eau et à peu près insolubles dans l'alcool.

Le pouvoir rotatoire de la sorbine est lévogyre et égal à — 46°,9 à 7°. Il varie peu ou point sous l'influence de la température et de la durée de la dissolution. Il ne change pas davantage par l'action de l'acide azotique fumant, même à 100°, pourvu que le contact ne dure pas trop longtemps.

La sorbine, soumise à l'action de l'acide chlorhydrique à 100° pendant quelques heures, finit par se transformer en une matière brune et humoïde.

La sorbine ne fermente pas immédiatement sous l'influence de la levûre de bière; mais si on l'abandonne pendant quelques semaines avec une matière animale et du carbonate de chaux, elle peut fournir de l'alcool et de l'acide lactique.

L'acide sulfurique concentré attaque la sorbine en la colorant en rouge.

L'acide azotique bouillant la convertit en acide oxalique.

La sorbine et l'acide tartrique se combinent pour former l'*acide sorbi-tartrique*.

La dissolution aqueuse de sorbine dévie à gauche la lumière polarisée; elle ne fermente pas au contact de la levûre de bière; si on la chauffe avec des alcalis, elle se colore en jaune et répand une odeur de caramel : une eau contenant $\frac{1}{2000}$ de sorbine jaunit en présence de la potasse.

La baryte et la chaux se dissolvent dans une dissolution de sorbine; la liqueur prend une teinte jaune par l'action de la chaleur, dégage une odeur de caramel et dépose une matière floconneuse de couleur jaune.

Le chlorure de sodium s'unit à la sorbine et forme un composé cristallin.

L'oxyde de plomb se dissout à chaud dans la sorbine, et donne une liqueur jaune ayant l'odeur du caramel.

Le sous-acétate de plomb additionné d'ammoniaque produit dans la

dissolution aqueuse de sorbine un précipité blanc qui contient de 73 à 75 pour 100 d'oxyde de plomb.

Lorsqu'on traite l'oxyde de cuivre hydraté par une dissolution de sorbine, on obtient une liqueur d'un beau bleu qui dépose lentement du protoxyde rouge de cuivre.

Le tartrate de cuivre et de potasse (*réactif de Frommherz*) est réduit aussi par la sorbine. (MM. PELOUZE, BERTHELOT.)

EXTRACTION. — La sorbine peut être extraite des baies de sorbier de la manière suivante :

Le suc de ces fruits ayant été abandonné à lui-même pendant une année environ, il s'y était formé successivement plusieurs dépôts, puis la liqueur s'était éclaircie d'une manière complète. On a évaporé lentement cette liqueur jusqu'à consistance sirupeuse, et l'on a vu se déposer des cristaux de sorbine colorés en brun par des matières étrangères. Ces cristaux, traités par le noir animal et soumis à une nouvelle cristallisation, sont devenus parfaitement incolores. (M. PELOUZE.)

ACIDE SORBINIQUE. $C^{32}H^{18}O^{15}$.

C^{32}	2400,00		58,18
H^{18}	225,00		5,45
O^{15}	1500,00		36,37
	4125,00		100,00

Lorsqu'on maintient pendant un certain temps de la sorbine à une température de 150° à 180°, il se dégage de l'eau légèrement acide, et il reste un résidu amorphe composé en grande partie d'acide sorbinique. On dissout ce résidu dans la potasse caustique, puis on verse un excès d'acide chlorhydrique dans la liqueur. L'acide sorbinique pur se précipite alors à l'état de flocons d'un rouge foncé. Ces flocons sont lavés avec de l'eau distillée et desséchés dans une étuve à une température de 120°.

L'acide sorbinique est insoluble dans l'eau, dans l'alcool, dans les acides dilués, et très-soluble dans les alcalis avec lesquels il forme des sorbinates de couleur sépia.

Les sorbinates de baryte, de chaux, d'alumine, de fer, d'étain, d'or et de platine, sont amorphes et de couleur jaune. Le sorbinate de cuivre est d'un vert jaunâtre.

EUCALYNE. $C^{12}H^{12}O^{12}$.

L'eucalyne est une substance sirupeuse, faiblement sucrée. Cette substance, séchée à froid dans le vide, retient 2 équivalents d'eau qu'elle perd à 100°. L'eucalyne est dextrogyre. Son pouvoir rotatoire, rapporté à la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$, est égal à 65° environ.

L'eucalyne, chauffée à 110°, se colore déjà ; elle se change, à 200°, en

une matière noire et insoluble. L'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique concentrés la détruisent à 100° au bout de quelques heures ; l'acide azotique la change en acide oxalique ; la baryte la colore fortement à 100°. Le tartrate de potasse et de cuivre est réduit par l'eucalyne.

L'eucalyne pure ne fermente pas immédiatement sous l'influence de la levûre de bière et n'acquiert pas cette propriété, même lorsqu'elle est soumise à l'action ménagée de l'acide sulfurique.

PRÉPARATION. — L'eucalyne est obtenue en soumettant le mélitose à l'action de la levûre de bière. Lorsque la fermentation est terminée, on ajoute au liquide quatre ou cinq fois son volume d'alcool ; la liqueur filtrée et évaporée donne l'eucalyne. (M. BERTHELOT.)

INOSITE. $C^{12}H^{12}O^{12}, 4HO$.

C^{12}	900,00	33,33
H^{12}	150,00	5,55
O^{12}	1200,00	44,44
$4HO$	450,00	16,68
	2700,00	100,00

M. Scherer a trouvé dans les eaux mères de la préparation de la créatine une substance d'une saveur franchement sucrée qui présente la même composition que le glucose, et à laquelle il a donné le nom d'*inosite*.

La présence de l'inosite a été constatée aussi dans le cerveau (M. MULLER) et dans le tissu pulmonaire (M. CLOETTA).

M. Vohl a extrait récemment des haricots verts un principe sucré particulier qu'il a d'abord désigné sous le nom de *phaséomannite*, mais dont il a constaté ultérieurement l'identité avec l'inosite.

PROPRIÉTÉS. — L'inosite présente l'aspect d'aiguilles prismatiques, incolores, qui perdent leur transparence au contact de l'air en laissant dégager une partie de leur eau de cristallisation.

Les cristaux d'inosite ont une densité de 1,1154 ; ils deviennent anhydres à 100°, et se convertissent vers 220° en un liquide limpide qui se solidifie par le refroidissement. Ces cristaux sont très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et insolubles dans l'éther.

Les dissolutions aqueuses d'inosite sont sans action sur la lumière polarisée : elles dissolvent abondamment le chlorure de sodium et celui de potassium sans former avec ces substances une combinaison définie. Les dissolutions aqueuses d'inosite ne brunissent pas comme celles du glucose sous l'influence de la potasse caustique, et ne produisent pas de précipité d'oxyde rouge de cuivre en agissant sur une dissolution bouil-

lante de sulfate de cuivre, qui a été préalablement additionnée de potasse caustique. L'acétate de plomb tribasique en précipite l'inosite.

L'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique étendus n'altèrent pas à froid l'inosite; l'acide sulfurique concentré la charbonne.

Lorsqu'on humecte l'inosite avec de l'acide azotique, qu'on dessèche sur une lame de platine le magma qui s'est formé, et qu'après avoir mouillé légèrement le résidu de la dessiccation, d'abord avec de l'ammoniaque, puis avec du chlorure de calcium dissous, on le chauffe de nouveau, ce résidu prend une teinte rouge très-vive.

Cette réaction caractéristique permet de reconnaître facilement l'inosite : la coloration rouge est encore sensible pour une quantité d'inosite moindre que 1 milligramme.

L'acide azotique bouillant convertit l'inosite en acide oxalique : l'acide azotique fumant le transforme en une substance nitrée, la *nitro-inosite*, qui cristallise en rhomboèdres. La nitro-inosite est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool : elle fait facilement explosion et peut très-bien servir dans la confection des amorces fulminantes. La nitro-inosite peut être considérée comme de l'inosite, $C^{12}H^{12}O^{12}$, dans laquelle 6 équivalents d'eau ont été remplacés par 6 équivalents d'acide hypo-azotique.

L'inosite ne paraît pas éprouver immédiatement la fermentation alcoolique, mais, en présence d'une membrane en putréfaction, elle se transforme en acide lactique et en acide butyrique. (M. Vohl.)

Préparation. — Pour se procurer l'inosite, il faut concentrer les eaux mères qui ont fourni la créatine, précipiter par l'acide sulfurique l'excès de baryte qu'elles renferment, séparer le sulfate de baryte, et chauffer la liqueur de manière à volatiliser autant que possible les acides gras volatils qui s'y trouvent. On agite ensuite le résidu avec de l'éther qui dissout les dernières traces de ces acides gras; on décante la solution éthérée, puis on verse de l'alcool dans le liquide aqueux restant. Il se dépose alors un mélange d'inosite et de sulfate de baryte qui peuvent être séparés à l'aide d'une petite quantité d'eau bouillante.

(M. Scherer.)

Cette matière sucrée peut être aussi obtenue en préparant avec les haricots verts un extrait aqueux qui doit être réduit au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse et en y ajoutant de l'alcool à 90 pour 100 jusqu'à ce qu'il se produise dans le sein du liquide un trouble permanent; au bout de quelques jours, il se dépose des croûtes cristallines d'inosite impure qui peuvent être purifiées par un traitement au noir animal et une nouvelle cristallisation. (M. Vohl.)

TROISIÈME CLASSE.

MANNITE. $C^6H^5O^4,2HO$.

C^6	450,00		39,56
H^5	62,50		5,48
O^4	400,00		35,16
$2HO$	225,00		19,80
	1137,50		100,00

HISTORIQUE. — La mannite a été découverte par Proust en 1806.

PROPRIÉTÉS. — La mannite se dépose de sa dissolution alcoolique en prismes quadrangulaires anhydres, d'un éclat soyeux, d'une saveur agréable et sucrée. Ces cristaux fondent à 160° et forment un liquide incolore, qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline. La mannite peut rester liquide à 140° ; lorsqu'on la maintient en fusion pendant quelque temps, elle se sublime en très-petite quantité : la portion sublimée, dissoute dans l'eau, cristallise de nouveau avec ses caractères ordinaires. Si l'on continue d'élever la température, la mannite entre en ébullition vers 200°, se colore, et dégage une eau odorante. Une portion de la mannite se change, à cette température, en *mannitane ;* mais la plus grande partie reste inaltérée. La mannite peut être chauffée jusqu'à 250° dans des tubes scellés à la lampe, sans être modifiée ; il se forme seulement une petite quantité de mannitane. La mannite qui reste dans les tubes cristallise de nouveau avec ses caractères ordinaires. La mannite, soumise à une température beaucoup plus élevée, se boursoufle et se décompose, en laissant dans la cornue un résidu charbonneux. Les premiers produits de la distillation contiennent de la mannite cristallisée.

La mannite est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool.

La dissolution de mannite réduit à chaud l'azotate d'argent et le chlorure d'or.

Lorsqu'on humecte légèrement du noir de platine avec une dissolution concentrée de mannite, le métal s'échauffe : il se dégage de l'eau, de l'acide carbonique, et il se forme un acide particulier, l'*acide mannitique.*

(MM. DŒBEREINER, GORUP-BESANEZ.)

L'acide azotique ordinaire transforme la mannite en acide oxalique et en acide oxysaccharique, sans produire d'acide mucique.

Lorsqu'on traite la mannite par l'acide azotique fumant, ou mieux encore par un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique concentrés, il se forme une substance explosive, nommée *mannite nitrique.*

L'acide sulfurique, en réagissant sur la mannite, produit un acide double, l'*acide sulfomannitique,* $C^6H^5O^4,(SO^3)^2,HO$.

L'acide tartrique, chauffé à 100° avec la mannite, donne naissance à de l'*acide mannitartrique*. L'acide phosphorique, chauffé à 150° avec la mannite, donne de l'*acide manniphosphorique*.

La mannite, chauffée pendant plusieurs heures entre 200° à 250° avec les acides acétique, benzoïque, butyrique, stéarique, etc., forme des combinaisons neutres, analogues aux corps gras neutres. A 100°, il ne se forme que des traces de ces composés.

L'acide formique s'unit avec la mannite et produit un composé très-peu stable. (M. KNOP.)

La mannite, chauffée à 100° avec l'acide oxalique, en détermine la décomposition : il se dégage de l'acide carbonique exempt d'oxyde de carbone, tandis qu'il se produit de l'acide formique qui reste mélangé à la mannite. Cette réaction ne donne naissance à aucun composé stable. (M. BERTHELOT.)

La mannite, chauffée avec l'iodure de phosphore, est violemment décomposée avec formation d'une substance charbonneuse très-abondante, d'une trace de gaz inflammable et d'un liquide distinct du propylène iodé et doué d'une odeur analogue à celle de l'acétone. (M. BOUTLEROW.)

L'acide sulfurique facilite à froid la combinaison de la mannite et de l'acide butyrique; mais le corps ainsi produit retient toujours de l'acide sulfurique.

La mannite donne de la métacétone lorsqu'on la distille avec de la chaux (M. FAVRE); lorsqu'on la chauffe avec de la potasse, elle produit du métacétonate de potasse.

La mannite se combine avec la potasse, la baryte, la chaux et la strontiane. On a obtenu les combinaisons définies suivantes :

Mannite et chaux	$CaO,C^6H^7O^6$.
	$CaO,C^6H^7O^6 + 2HO$.
	$CaO,2C^6H^7O^6$.
	$3CaO,C^6H^7O^6$.
Mannite et baryte	$2BaO,C^6H^7O^6$.
	$2BaO,C^6H^7O^6 + 5HO$.
Mannite et strontiane	$SrO,2C^6H^7O^6$.
	$SrO,2C^6H^7O^6 + 8HO$.

(M. UBALDINI.)

On connaît aussi une combinaison de *mannite* et de *sel marin* : elle a pour composition $(C^6H^5O^4)^2,NaCl$.

Quand on verse de l'acétate de plomb ammoniacal dans une dissolution de mannite, on obtient une combinaison de mannite et d'oxyde de plomb, qui a pour formule : $(PbO)^2,C^6H^5O^4$.

Nous avons vu précédemment que les dissolutions de mannite se comportent avec la chaux comme celles de sucre de canne. Le tableau suivant indique le poids de la mannite contenue dans un volume d'eau déterminé, le poids de la chaux contenue dans cette dissolution saturée

de chaux, le rapport entre la mannite et la chaux, le même rapport en retranchant de la quantité de chaux trouvée le poids d'alcali qu'un même volume aurait dissous.

POIDS DE LA MANNITE contenue dans 100 centimètres cubes de la dissolution.	POIDS DE LA CHAUX contenue dans 100 centimètres cubes du liquide précédent saturé de chaux.	RAPPORT CALCULÉ entre LA CHAUX ET LA MANNITE.		LE MÊME RAPPORT CALCULÉ, en supposant que le poids d'eau employé dissout la même quantité de chaux que l'eau pure, et retranchant cette quantité.	
		CHAUX.	MANNITE.	CHAUX.	MANNITE.
9,60	0,753	7,3	92,7	5,9	94,1
4,80	0,372	7,2	92,8	4,5	95,5
2,40	0,255	9,6	90,4	4,3	95,7
1,92	0,225	10,5	89,5	3,9	96,1
1,60	0,207	11,4	88,6	3,5	96,5
1,37	0,194	12,5	87,5	3,2	96,8
1,20	0,193	13,9	86,1	3,6	96,4
1,07	0,190	15,1	84,9	3,8	96,2
0,96	0,186	16,2	86,8	3,8	96,2
0,192	0,155	44,6	55,4	3,5	96,5
0,096	0,154	61,6	38,4		
0,000	0,148				

La mannite se distingue des sucres, en ce qu'elle n'exerce aucune action sur la lumière polarisée; elle ne donne pas de sucre incristallisable par l'action des acides; elle ne fermente pas au contact de la levûre de bière. Mais elle peut, au contact de certains ferments, se changer en alcool, acide carbonique et hydrogène. Elle peut subir les fermentations lactique et butyrique. (M. FREMY.)

La mannite peut d'ailleurs être reconnue par des essais très-simples :

La mannite, chauffée avec de l'acide sulfurique, se dissout sans se colorer. Cette réaction la distingue du sucre proprement dit, qui noircit au contact de l'acide sulfurique.

La mannite, traitée par une dissolution chaude de potasse caustique, se dissout sans colorer la liqueur, tandis que le glucose noircit les dissolutions alcalines bouillantes.

Enfin la mannite ne réduit pas le tartrate de cuivre dissous dans la potasse (*réactif de Frommherz*).

Il résulte des expériences de M. Berthelot que, sous certaines influences, la mannite peut se transformer en un sucre proprement dit, susceptible de réduire le tartrate cupro-potassique et d'éprouver immédiatement, sous l'influence de la levûre de bière, la fermentation alcoolique. Cette transformation s'observe plus particulièrement en présence de l'albumine, de la caséine, de la fibrine, de la gélatine, des tissus cutanés, rénal, pancréatique, etc. Le tissu du testicule est le seul qui provoque d'une manière à peu près régulière la transformation de la mannite en sucre proprement dit. Cette transformation a lieu dans les circonstances

suivantes. On prend des testicules d'homme ou d'animaux (coq, chien, cheval), on les coupe en petits morceaux et on les abandonne dans une dissolution formée de 10 parties d'eau et de 1 partie de mannite. Le poids du tissu animal (supposé sec) doit représenter $\frac{1}{20}$ environ du poids de la mannite. Il faut opérer dans un flacon ouvert, sous l'influence de la lumière diffuse et à une température qui doit rester comprise entre 10° et 20°. Le tissu ne s'altère pas généralement; l'expérience est manquée s'il vient à se putréfier. La formation des moisissures, et particulièrement du *Penicillium glaucum*, est également nuisible. Il est nécessaire d'essayer de temps en temps la liqueur; au bout d'un intervalle de temps qui varie entre trois mois et une semaine, on constate l'apparition d'une substance apte à réduire le tartrate cupro-potassique et à fermenter immédiatement au contact de la levûre de bière. Il faut à ce moment séparer par décantation les fragments testiculaires et les soumettre à des lavages réitérés, jusqu'à élimination totale de la mannite. Dans cet état, ils ont acquis la propriété de transformer cette substance en un sucre véritable. Pour atteindre ce but, on reproduit avec ces tissus l'expérience précédente; elle réussit en général et fournit presque toujours une certaine proportion de sucre.

Le sucre ainsi formé est analogue au glucose pour la plupart de ses propriétés; il est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool aqueux et dans la glycérine, dont il est difficile de le séparer. Il est hygrométrique, très-altérable durant l'évaporation de ses dissolutions, susceptible de brunir sous l'influence des alcalis et de réduire le tartrate cupro-potassique; l'acétate de plomb ammoniacal ne le précipite pas en proportion sensible. Il fermente immédiatement au contact de la levûre de bière, avec production d'alcool et d'acide carbonique. Son pouvoir rotatoire n'a pas encore été nettement déterminé; mais il paraît être lévogyre. La glycérine peut aussi, sous les mêmes influences, donner un sucre analogue.

Cette réaction importante, sur laquelle nous insisterons en faisant l'histoire des corps gras, intéresse à la fois la physiologie et la chimie synthétique, car elle démontre les rapports qui existent entre les sucres et les corps gras neutres, c'est-à-dire les principes immédiats des graisses d'animaux.

ÉTAT NATUREL. — EXTRACTION. — La mannite existe en abondance dans la manne, suc récolté sur deux espèces de frênes nommés *Fraxinus rotundifolia* et *Fraxinus ornus*, qui croissent en Sicile et dans la Calabre.

Nous donnerons ici la composition des différentes variétés de mannes qui se rencontrent dans le commerce : la manne en larmes, la manne en sortes et la manne capacy.

	MANNE EN LARMES.	MANNE EN SORTES.	MANNE CAPACY.
Eau	6,6	7,5	5,8
Matière insoluble	0,4	0,9	3,2
Sucre	9,1	10,3	15,0
Mannite	42,6	37,6	32,0
Mucilage Résine Acide organique non déterminé Matières azotées	40,0	40,8	42,1
Cendres	1,3	1,9	1,9
	100,0	100,0	100,0

(M. Leuchtweiss.)

La mannite se trouve également dans l'écorce du frêne, *Fraxinus excelsior* (MM. Rochleder et Schwarz); dans plusieurs champignons, tels que l'*Agaricus piperatus*, le *Cantharellus esculentus* et le *Clavaria coralloïdes* (MM. Knop et Schnedermann); dans les algues, telles que le *Fucus vesiculosus*, le *Fucus nodosus*, le *Fucus erratus*, le *Rodomenia palmata*, le *Laminaria saccharina*, le *Laminaria digitata*, l'*Alaria esculenta* et le *Halydris siliquosa* (M. Stenhouse); dans les baies de l'avocatier, *Laurus persea* (M. Melsens); dans le céleri ordinaire, *Apium gravcolens* (M. Hubner); dans la racine de chiendent, *Triticum repens* (M. Vœlker); dans l'écorce de cannelle blanche, *Cannella alba* (MM. Pétroz et Robinet), et dans la racine de grenadier, *Punica granatum*. (MM. Boutron et Guillemette.)

Le jus de betterave, d'oignon, le miel altéré par la fermentation, en fournissent de grandes quantités. La mannite se produit quelquefois dans la transformation de l'amidon en glucose sous l'influence de l'acide sulfurique étendu. (M. Fremy.)

La mannite peut être facilement obtenue en traitant par l'alcool la manne, ou bien les sucs qui ont éprouvé la fermentation visqueuse.

MANNITANE. $C^6H^6O^5$.

La mannitane est une substance neutre, d'une consistance visqueuse, légèrement colorée, et possédant un goût faiblement sucré. Elle est insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

La mannitane, exposée à l'action de la chaleur, se volatilise en partie; elle paraît déjà légèrement volatile à 140°. Chauffée plus fortement au contact de l'air, elle brûle avec une flamme rougeâtre en répandant une odeur de caramel, et laisse un charbon très-combustible. Elle tombe en déliquescence par une exposition prolongée au contact de l'air, et finit au bout de quelques semaines par régénérer des cristaux de mannite. Cette transformation peut être rendue plus rapide, soit en faisant digérer à 100° la mannitane avec de la baryte, soit en dissolvant à froid la mannitane dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool.

La mannitane, traitée à 100° par l'acide sulfurique concentré, forme une combinaison particulière très-stable dont le sel de baryte est soluble dans l'eau. Ce sel, desséché à 120°, se décompose et noircit; une certaine quantité de l'acide sulfurique est mise en liberté. La mannitane, chauffée à 250° avec les acides benzoïque et stéarique, reproduit les mêmes combinaisons que la mannite.

L'iodure de phosphore carbonise la mannitane. Il se produit en même temps un gaz inflammable et une huile volatile particulière.

PRÉPARATION. — La mannitane peut être préparée : 1° En décomposant les combinaisons mannitiques par l'eau, par l'alcool, par les acides ou par les alcalis. 2° En chauffant la mannite vers 200°; on laisse refroidir; la masse fondue ne tarde pas à cristalliser; on la dissout dans l'eau et l'on en sépare par la cristallisation une grande quantité de mannite non altérée. Il faut alors évaporer au bain-marie les eaux mères jusqu'à siccité, reprendre le résidu par l'alcool absolu, évaporer de nouveau, traiter à 100° par l'oxyde de plomb, redissoudre dans l'alcool absolu; puis étendre d'eau la liqueur et reprendre une dernière fois par l'alcool absolu, évaporer et dessécher à 120°; la substance ainsi obtenue est la mannitane. 3° En chauffant la mannite avec l'acide chlorhydrique concentré ou avec un mélange d'acide chlorhydrique et d'alcool.

(M. BERTHELOT.)

MANNIDE. $C^6H^5O^4$.

Le mannide a été obtenu en faisant réagir, entre 200° et 250°, dans des tubes scellés, l'acide butyrique sur la mannite. Il se trouvait au fond des tubes une grande quantité de mannite cristallisée, imprégnée d'une substance liquide. Ces deux derniers produits évaporés, repris par l'alcool absolu, évaporés de nouveau, ont laissé un résidu qui, épuisé par l'éther et traité par l'alcool, a fourni le mannide.

Le mannide se présente sous la forme d'un liquide visqueux, doué d'un goût sucré, puis amer. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool absolu. Ce corps est neutre; chauffé à 140°, il émet une vapeur très-visible. Il paraît même se volatiliser à 100°. Il est très-déliquescent; exposé pendant douze heures à l'air libre, il absorbe plus de 40 pour 100 de son poids d'eau. Cette absorption peut, dans une atmosphère saturée d'humidité, s'élever en quatre jours jusqu'à 80 pour 100. Toutefois, lorsque le mannide est abandonné à l'air pendant quelques semaines, le poids de l'eau qu'il a absorbée diminue peu à peu, et il se forme en même temps des cristaux de mannite. Le mannide, traité à 100° par la baryte, fournit une petite quantité de mannite sans éprouver rien d'analogue à une saponification, ce qui prouve bien que le mannide n'est pas une combinaison d'acide butyrique et de mannite.

Le mannide, chauffé à 200° avec l'acide benzoïque, produit un com-

posé neutre, soluble dans l'éther et analogue ou identique au composé de mannite et d'acide benzoïque. Le mannide, maintenu à 100° pendant quelques heures en contact avec l'acide sulfurique concentré, forme une combinaison dont le sel de baryte est soluble dans l'eau et incristallisable. (M. BERTHELOT.)

ACIDE MANNITIQUE; $C^{12}H^{10}O^{12},2HO$.

Lorsqu'on humecte du noir de platine avec une solution aqueuse concentrée de mannite : il se manifeste un vif dégagement de chaleur, il se dégage des bulles de gaz et il s'élève au-dessus du mélange un brouillard blanc acide qui répand une odeur de caramel. Les mêmes phénomènes se manifestent lorsque, après avoir broyé 1 partie de mannite sèche avec 2 parties de noir de platine, on ajoute de l'eau et l'on expose le tout à l'action d'une température de 30° à 40°, qu'il importe de ne pas dépasser. Il se dégage une petite quantité d'acides volatils, et la masse prend bientôt une réaction franchement acide.

Si l'expérience est continuée jusqu'à ce que la mannite ait entièrement disparu (ce qui a lieu seulement au bout de trois semaines pour une expérience faite sur environ 20 à 30 grammes de mannite), on obtient un liquide incolore, ou tout au plus légèrement coloré en jaune, qui renferme, comme produits principaux, un acide particulier, l'*acide mannitique* et un sucre fermentescible.

L'acide mannitique peut être isolé en précipitant par le sous-acétate de plomb la liqueur aqueuse qui le tient en dissolution et en décomposant le précipité par l'hydrogène sulfuré. La solution aqueuse de l'acide mannitique ainsi préparé possède, à l'état de concentration, une saveur acide forte et franche. Elle décompose les carbonates avec effervescence et dissout à la température ordinaire le fer et le zinc avec dégagement d'hydrogène. Elle est précipitée incomplétement par l'acétate neutre de plomb et complétement par le sous-acétate de plomb. L'eau de chaux et l'eau de baryte n'y forment pas de précipité en la neutralisant. Mais un excès d'eau de baryte la précipite. Les sels de cuivre additionnés d'ammoniaque y forment un précipité vert, les sels de protoxyde de mercure et l'ammoniaque un précipité blanc qui devient peu à peu gris.

La solution d'acide mannitique réduit à chaud l'azotate d'argent et précipite de l'oxyde cuivreux des solutions alcalines d'oxyde cuivrique.

En évaporant la solution d'acide mannitique, on obtient cet acide sous la forme d'une masse gommeuse, hygroscopique.

L'acide mannitique se dissout dans l'eau et dans l'alcool en toutes proportions. Il est peu soluble dans l'éther. Chauffé dans l'air sec, il commence déjà à se décomposer à 80°, en se colorant en jaune, en brun et finalement en noir. Chauffé sur une lame de platine, il se boursoufle, prend feu et brûle avec une flamme éclairante en répandant l'odeur du sucre brûlé et en laissant pour résidu un charbon léger et brillant.

Les mannitates sont presque tous solubles dans l'eau et incristallisables. Les mannitates de plomb et d'argent seuls sont peu solubles.

Le *mannitate neutre d'argent* est produit en précipitant une solution concentrée de mannitate de chaux par une solution sirupeuse d'azotate d'argent. Il est floconneux.

Le *mannitate de chaux* a été obtenu en faisant digérer à une douce chaleur l'acide mannitique avec du carbonate de chaux et en précipitant par l'alcool la solution aqueuse.

Le *mannitate neutre de plomb* est préparé en faisant bouillir une solution d'acide mannitique avec de l'oxyde de plomb et en filtrant la liqueur. Le sel de plomb s'est séparé par le refroidissement sous forme d'un précipité grenu et cristallin. Mais la plus grande partie est restée sur le filtre sous forme d'une masse résineuse.

COMBINAISONS DE LA MANNITE AVEC LES ACIDES.

Mannite chlorhydrique. $C^6H^5ClO^3$. — La mannite chlorhydrique est une substance neutre, solide, blanche, très-bien cristallisée. Elle offre sous le microscope un aspect semblable à celui de la mannite elle-même. Elle est soluble dans l'éther. Son goût est amer et son odeur, nulle à froid, devient aromatique par la chaleur.

La mannite chlorhydrique, chauffée sur une lame de platine, se volatilise sans résidu et sans décomposition sensible. Sa vapeur brûle avec une flamme bordée de vert en formant une grande quantité d'acide chlorhydrique. La mannite chlorhydrique fondue cristallise lentement et reprend peu à peu son aspect ordinaire. Sa dissolution alcoolique ne précipite pas l'azotate d'argent. La chaux la saponifie avec régénération d'acide chlorhydrique et d'une substance analogue ou identique avec la mannitane.

La mannite chlorhydrique se prépare en chauffant à 100°, pendant cinquante à soixante heures, la mannite avec dix ou quinze fois son poids d'acide chlorhydrique concentré. L'opération doit se faire dans des ballons de verre scellés à la lampe. Quand elle est terminée, on ouvre les ballons, on sature l'acide chlorhydrique par du carbonate de potasse, et l'on agite la liqueur avec l'éther. La liqueur éthérée, soumise à l'évaporation, donne un sirop incolore qui, abandonné dans le vide pendant quelques semaines, laisse déposer des cristaux de mannite chlorhydrique. Il est nécessaire, pour avoir cette substance pure, de la soumettre à plusieurs cristallisations dans l'éther. (M. BERTHELOT.)

Mannites nitriques. — L'acide azotique fumant convertit la mannite en une substance explosive, analogue aux matières pyroxyliques produites dans les mêmes circonstances par la cellulose, l'amidon, les sucres et les gommes.

Il existe plusieurs combinaisons de mannite et d'acide azotique ; deux surtout paraissent bien définies : la *mannite dinitrique*,

$C^6H^4O^3,2AzO^5$. (MM. Svanberg et Staaf.)

et la *mannite trinitrique*,

$C^6H^3O^2,3AzO^5 + HO$. (M. Strecker.)

La mannite trinitrique cristallise dans l'alcool en fines aiguilles d'un éclat soyeux. Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid et très-soluble dans l'éther bouillant ; la mannite trinitrique, chauffée avec soin dans un tube de verre, fond en dégageant quelques vapeurs rutilantes, et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. Si on la chauffe brusquement, elle se décompose avec une légère explosion.

La mannite trinitrique détone violemment par le choc ; on a proposé de l'employer pour fabriquer des capsules fulminantes ; mais, jusqu'à présent du moins, cette application n'a présenté aucun avantage.

L'acide sulfurique dilué ne réagit pas sur la mannite trinitrique ; l'acide sulfurique concentré la dissout sans dégager de gaz.

La potasse en dissolution étendue n'exerce aucune action sur la mannite trinitrique ; les dissolutions concentrées de potasse dissolvent la mannite trinitrique en se colorant en brun. Il paraît se former, dans ce cas, un alcali particulier. (M. Reinsch.)

La mannite trinitrique se décompose au contact d'une dissolution concentrée de sulfhydrate d'ammoniaque et régénère de la mannite (M. Dessaignes). La même réaction est produite avec l'acétate de protoxyde de fer. (M. Béchamp.)

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution alcoolique de mannite trinitrique avec de la tournure de fer bien décapée, ce métal s'oxyde, met en liberté des produits gazeux, et la liqueur ne contient plus que des sels ammoniacaux.

La mannite trinitrique se prépare de la manière suivante. On triture dans un mortier 1 partie de mannite avec une petite quantité d'acide azotique fumant. Lorsque ce mélange est devenu liquide, on y ajoute un peu d'acide sulfurique, et l'on continue ces additions alternatives d'acide sulfurique et d'acide azotique jusqu'à ce qu'on ait employé 10 ½ parties d'acide sulfurique et 4 ½ parties d'acide azotique. On obtient ainsi une masse sirupeuse que l'on met à égoutter sur un entonnoir fermé avec du verre grossièrement concassé. Ce produit est lavé avec de l'eau froide, puis exprimé entre des doubles de papier à filtrer. On le dissout ensuite dans l'alcool bouillant qui, par le refroidissement, le dépose sous la forme d'aiguilles brillantes.

Acide sulfomannitique. $C^6H^5O^4,(SO^3)^2,HO$. — L'acide sulfomannitique s'obtient en mélangeant à froid la mannite avec l'acide sulfurique : le

mélange est délayé dans l'eau, neutralisé par la craie et filtré; on ajoute à la liqueur un peu d'acétate de baryte, puis on la précipite par l'acétate de plomb tribasique : le précipité est du sulfomannitate de plomb.

(M. FAVRE.)

On a obtenu un acide sulfomannitique ayant pour formule $C^{12}H^{11}O^{9}$, $6SO^{3},3HO$, et présentant une composition tout à fait distincte de celle du précédent, en traitant la mannite par l'acide sulfurique, délayant dans l'eau, saturant par le carbonate de plomb ou de baryte et précipitant par l'alcool.

Tous les sels formés par cet acide sulfomannitique s'altèrent facilement; une simple élévation de température les dédouble en sulfates et en mannite. Les sels suivants sont seuls connus.

(MM. KNOP et SCHNEDERMANN.)

Sulfomannitate de potasse. — Ce sel est gommeux et déliquescent. On le prépare en précipitant le sulfomannitate de plomb par le sulfate de potasse.

Sulfomannitate de soude. — Ce sel s'obtient comme le précédent.

Sulfomannitate d'ammoniaque. — Le sulfomannitate d'ammoniaque est très-altérable et soluble dans l'eau.

Sulfomannitate de baryte. — Le sulfomannitate de baryte est cristallin, soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Il se prépare en faisant réagir le carbonate de baryte sur le sulfomannitate de plomb.

Sulfomannitate de plomb. — Ce sel est amorphe, déliquescent, soluble dans l'eau et très-altérable.

Les *sulfomannitates de cuivre et d'argent* sont extrêmement altérables et solubles dans l'eau.

Acide manniphosphorique. — L'acide manniphosphorique est préparé en chauffant à 150°, pendant plusieurs heures, la mannite avec de l'acide phosphorique sirupeux. La masse est délayée dans l'eau : la liqueur saturée par la craie, filtrée et précipitée par l'alcool, abandonne un précipité gélatineux de *manniphosphate de chaux* soluble dans l'eau. Ce sel devient à la longue peu soluble dans l'eau. Il se décompose par l'action de la chaleur, et donne un résidu de charbon mélangé de phosphate de chaux.

Acide mannitartrique. $C^{30}H^{18}O^{35}$. — L'acide mannitartrique est obtenu en chauffant à 120° pendant cinq heures un mélange à poids égaux de mannite et d'acide tartrique. On obtient ainsi sous forme visqueuse de l'acide mannitartrique retenant de la mannite et de l'acide tartrique libres; mais on peut très-bien s'en servir pour préparer des mannitartrates de chaux et de magnésie. L'acide mannitartrique est tribasique.

Le *mannitartrate de chaux* est blanc et pulvérulent. L'eau le dissout aisément lorsqu'il a été récemment précipité par l'alcool; mais s'il a été desséché dans le vide, sa dissolution ne s'opère qu'avec beaucoup de

difficultés. L'alcool anhydre n'en dissout que des traces. Le mannitartrate de chaux chauffé sur une lame de platine se carbonise en développant une odeur de caramel et laisse comme résidu une cendre blanche. Ce sel, maintenu pendant soixante heures dans un ballon avec de la chaux, régénère de l'acide tartrique et de la mannite cristallisée mélangée avec un peu de mannitane. Pour préparer le mannitartrate de chaux, il suffit de délayer dans trois à quatre fois son volume d'eau froide l'acide mannitartrique impur, et d'ajouter peu à peu de la craie dans la liqueur jusqu'à ce que toute effervescence ait cessé. Le liquide filtré et parfaitement neutre est additionné de la moitié de son volume d'alcool ordinaire qui précipite le mannitartrate de chaux. Le sel, soumis à des lavages réitérés à l'eau alcoolisée, est purifié par des dissolutions dans l'eau et des précipitations par l'alcool : il est ensuite desséché dans le vide.

Le *mannitartrate de magnésie* se prépare comme le mannitartrate de chaux et présente les mêmes réactions que ce sel. Chauffé sur une lame de platine, il se décompose en dégageant une odeur de caramel et laisse une cendre légère formée par de la magnésie. Le mannitartrate de magnésie, maintenu à 100° avec de la chaux, régénère de l'acide tartrique, de la magnésie et de la mannitane. (M. BERTHELOT.)

Mannite acétique. $C^{10}H^8O^7$. — La mannite acétique est un liquide neutre, sirupeux, d'une amertume extrême, inodore à froid, mais développant par l'action de la chaleur une odeur vireuse rappelant celle des ombellifères. Elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther : ce dernier dissolvant l'enlève à l'eau. La mannite acétique, chauffée sur une lame de platine, se volatilise presque entièrement, sans décomposition. Chauffée dans un tube, elle se décompose et dégage une odeur de caramel. La mannite acétique régénère au contact de la baryte de l'acide acétique en produisant de la mannitane. La mannite acétique, dissoute dans un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, se décomposé au bout de quelques jours en donnant de l'éther acétique et de la mannitane.

La mannite acétique est obtenue en chauffant entre 200° et 220°, pendant quinze à vingt heures, dans des tubes fermés à la lampe, de la mannite et de l'acide acétique cristallisable.

Au bout de ce temps, les tubes sont ouverts : aucun gaz ne s'est développé ; la liqueur est versée dans une éprouvette avec du carbonate de soude. La saturation étant achevée, on ajoute un morceau de potasse caustique et l'on agite le liquide avec de l'éther. La solution éthérée, filtrée sur du noir et soumise à l'évaporation, abandonne la mannite acétique. (M. BERTHELOT.)

Mannites butyriques. — La mannite forme avec l'acide butyrique deux combinaisons : la mannite monobutyrique et la mannite dibutyrique.

La *mannite monobutyrique* se prépare en faisant réagir pendant dix heures l'acide butyrique sur la mannite.

La mannite monobutyrique ainsi obtenue est neutre, demi-liquide, très-visqueuse, mélangée de cristaux microscopiques dont la nature chimique paraît différer de celle du liquide ambiant.

La mannite butyrique, chauffée légèrement, se liquéfie entièrement et devient plus fluide. Elle est insoluble dans l'eau, un peu soluble dans le sulfure de carbone, très-soluble dans l'éther et dans l'alcool froid. L'addition d'un volume égal d'eau précipite cette dernière dissolution; mais si l'on fait bouillir, tout se redissout; si l'on ajoute encore 3 volumes d'eau, la liqueur ne s'éclaircit plus, même par la chaleur.

La mannite butyrique possède une saveur amère. Elle est inodore à froid, mais elle répand à chaud des vapeurs épaisses présentant une odeur analogue à celle de la butyrine.

La mannite monobutyrique, chauffée avec précaution sur une lame de platine, se volatilise en grande partie sous forme d'une vapeur épaisse, puis elle noircit, brûle avec une flamme blanche très-éclairante, et laisse un charbon combustible sans résidu sensible. Dans un tube, elle se carbonise en répandant une odeur analogue à celle de l'acide tartrique brûlé.

La mannite monobutyrique est décomposée lentement par la baryte ou par l'oxyde de plomb. Avec ce dernier corps, l'action est complète en quelques heures à 120°. On obtient ainsi de l'acide butyrique (uni à la base employée) et de la mannitane.

La mannite monobutyrique, abandonnée pendant quelques mois au contact d'une eau légèrement alcoolisée, acquiert une réaction acide peu prononcée. Bouillie avec de l'eau pendant quelques heures, elle s'acidifie sensiblement. Chauffée à 240° avec de l'eau, elle se décompose en grande partie et fournit de la mannitane.

La mannite monobutyrique, traitée à froid par un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique fumant, donne de l'éther butyrique et de la mannitane.

La *mannite dibutyrique* se prépare en faisant réagir entre 200° et 250° un excès d'acide butyrique sur la mannite monobutyrique.

On obtient un composé analogue en abandonnant pendant huit jours à la température ordinaire 10 grammes de mannite, 10 grammes d'acide butyrique et 10 grammes d'acide sulfurique.

La mannite dibutyrique ainsi obtenue est un liquide neutre, incolore, amer, assez fluide, soluble dans l'alcool, mais précipitable de cette dissolution par l'action de l'eau.

Mannite palmitique. — La mannite palmitique se prépare en faisant réagir à 120°, pendant quinze à vingt heures, l'acide palmitique sur la mannite.

La mannite palmitique est une substance neutre, solide, blanche,

semblable à la palmitine, d'une fusibilité analogue, soluble dans l'éther, insoluble dans l'eau. Sa solution éthérée, abandonnée à l'évaporation spontanée, fournit des cristaux microscopiques analogues à ceux de la palmitine. La mannite palmitique fondue présente l'aspect de la cire.

Ce corps, chauffé sur une lame de platine, se volatilise presque entièrement; mais, vers la fin, il se carbonise et brûle sans résidu.

La mannite palmitique, chauffée avec de l'eau à 240° pendant quelques heures, régénère de l'acide palmitique et de la mannitane.

Mannites stéariques. — Deux combinaisons neutres de mannite et d'acide stéarique ont été obtenues : la mannite distéarique et la mannite tristéarique.

La *mannite distéarique* se prépare :

1° En chauffant la mannite avec l'acide stéarique entre 200° et 250° pendant quinze à vingt heures.

2° En chauffant de même avec l'acide stéarique la mannitane (obtenue par la décomposition de la mannite benzoïque).

La mannite distéarique est une substance neutre, solide, blanche, semblable à la stéarine, d'une fusibilité analogue, soluble dans le sulfure de carbone, peu soluble dans l'éther froid, insoluble dans l'eau. Sa solution éthérée dépose par le refroidissement des cristaux microscopiques analogues à ceux de la stéarine : fondue, elle ressemble à de la cire.

La mannite distéarique se décompose par l'action de la baryte à 100°, en acide stéarique et en mannitane.

La mannite distéarique, chauffée sur une lame de platine, émet des vapeurs abondantes dont l'odeur devient vers la fin analogue à celle du caramel; en même temps elle se carbonise et brûle sans résidu.

L'oxyde de plomb et la baryte la décomposent à 100° en la transformant en acide stéarique et en mannitane.

La mannite distéarique, chauffée avec de l'eau à 240° pendant quelques heures, régénère de l'acide stéarique et de la mannitane.

La mannite distéarique, chauffée avec la mannite à 180° pendant huit à dix heures, n'a pas changé de nature.

La *mannite tristéarique* se prépare en faisant réagir entre 220° et 250°, pendant vingt à trente heures, la mannite distéarique sur un grand excès d'acide stéarique.

La mannite tristéarique est un corps neutre tout semblable à la tristéarine.

Mannite oléique. — La mannite oléique se prépare comme la mannite palmitique.

La mannite oléique est une substance neutre, presque incolore, semblable à la cire des modeleurs, se ramollissant très-aisément par la chaleur, en prenant une consistance visqueuse; elle se distingue ainsi

de l'oléine. Si on la chauffe plus fortement, elle fond en un liquide jaunâtre. Sa dissolution, évaporée dans le vide, finit par l'abandonner sous forme d'une substance spongieuse, élastique et boursouflée, semblable ou bien à l'huile de ricin soumise à la distillation, ou bien à la matière cérébrale dissoute dans l'éther et évaporée. La mannite oléique se dissout aisément dans l'éther.

Elle se décompose par l'action de la chaleur et fournit de l'acide oléique et de la mannitane.

Mannites benzoïques. — On a obtenu deux combinaisons neutres entre la mannite et l'acide benzoïque : la mannite monobenzoïque et la mannite tribenzoïque.

La *mannite monobenzoïque* se prépare en chauffant à 200°, pendant dix heures, la mannite avec l'acide benzoïque. Un mélange d'acide sulfurique, d'acide benzoïque et de mannite, légèrement chauffé, produit également quelques traces d'un composé benzoïque neutre.

La mannite monobenzoïque est une substance neutre, résineuse, presque solide, extrêmement visqueuse, se laissant étirer en longs filaments. Sa saveur, nulle d'abord, se développe peu à peu et devient âcre et aromatique. Ce corps est peu ou point soluble dans le sulfure de carbone, très-soluble dans l'éther et dans l'alcool absolu. On peut ajouter à cette dernière dissolution son volume d'eau, sans la précipiter; 2 volumes d'eau déterminent à froid un trouble qui disparaît à chaud; 3 à 4 volumes d'eau produisent un précipité permanent.

La mannite monobenzoïque, dissoute dans l'alcool aqueux, a été traitée, à 100°, par la baryte dans un ballon fermé à la lampe et s'est décomposée en acide benzoïque et en mannitane.

La mannite monobenzoïque, chauffée sur une lame de platine, développe une odeur analogue à celle des pommes brûlées, puis elle se carbonise et brûle sans résidu. Dans un tube, elle fournit du charbon et un sublimé cristallin qui paraît être de l'acide benzoïque.

Traitée à 100° par la baryte ou par l'oxyde de plomb, elle régénère de l'acide benzoïque et de la mannitane. Cette décomposition n'est complète qu'au bout d'un temps extrêmement long.

La mannite monobenzoïque, abandonnée pendant quelques mois au contact d'une eau légèrement alcoolisée, se liquéfie et devient légèrement acide, en développant l'odeur de l'éther benzoïque.

La mannite monobenzoïque, bouillie avec l'alcool, développe cette même odeur. Traitée à froid par un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique fumant, elle donne de l'éther benzoïque, de l'acide benzoïque et de la mannitane. La décomposition est rarement totale.

La mannite monobenzoïque, dans toutes ses réactions, se comporte comme une substance très-stable et très-difficile à dédoubler complétement.

La *mannite tribenzoïque* s'obtient en chauffant entre 200° et 250°, pen-

dant vingt heures, la mannite monobenzoïque avec une grande quantité d'acide benzoïque.

La mannite tribenzoïque ainsi obtenue est une substance neutre, solide, semblable à une résine. (M. BERTHELOT.)

ÉTHYLMANNITE. $C^{10}H^{10}O^5$.

L'éthylmannite a été obtenue en introduisant dans un tube de la mannite, de la potasse, un peu d'eau, puis de l'éther bromhydrique; le tube est fermé à la lampe et chauffé au bain-marie, pendant trente ou quarante heures. On ouvre alors le tube; on agite son contenu avec de l'éther et l'on évapore l'éther. La combinaison obtenue est séchée d'abord au bain-marie, puis dans le vide.

L'éthylmannite est un liquide incolore ou presque incolore, sirupeux, très-soluble dans l'éther, peu ou point soluble dans l'eau, mais soluble dans un mélange d'alcool et d'eau. Cette dernière dissolution est troublée par l'addition d'un excès d'eau. L'éthylmannite possède un goût amer peu prononcé.

L'éthylmannite, chauffée dans un tube, se carbonise : sur une lame de platine, elle se volatilise entièrement, sans laisser de charbon. Dans le vide, elle est assez volatile, même à froid, pour rougir à la longue l'acide sulfurique placé dans son voisinage.

L'éthylmannite, traitée avec précaution par un mélange de 1 volume d'acide sulfurique et de 2 volumes d'acide butyrique, produit de l'éther butyrique.

DULCITE. $C^{12}H^{14}O^{12}$.

C^{12}	900,00		39,56
H^{14}	175,00		7,69
O^{12}	1200,00		52,75
	2275,00		100,00

La dulcite ou dulcose se présente sous la forme de prismes brillants, incolores et inodores; sa saveur est légèrement sucrée. Elle fond à 180° et peut être sublimée en partie, dans les mêmes conditions que la mannite : lorsqu'elle a été fondue à cette température, elle se prend en une masse cristalline par le refroidissement. Elle résiste à une température de 250°; mais si on la chauffe davantage, elle se décompose sans laisser de résidu. Elle est assez soluble dans l'eau, mais elle est presque insoluble dans l'alcool absolu. Elle se dépose aisément en cristaux dans une dissolution aqueuse saturée à chaud.

La dissolution aqueuse de dulcite n'exerce aucune action sur la lumière polarisée. Si on la soumet pendant longtemps à l'action du chlore, elle donne un acide particulier formant un sel neutre avec la baryte.

La dulcite ne produit aucun précipité dans les dissolutions d'acétate et de sous-acétate de plomb ; mais elle précipite les dissolutions d'acétate de plomb ammoniacal.

La dulcite peut se transformer en *dulcitane*, $C^{12}H^{12}O^{10}$, dans les mêmes conditions où la mannite se transforme en mannitane.

L'acide sulfurique concentré dissout la dulcite à la température ordinaire et forme une combinaison de même nature que l'acide sulfo-mannitique.

La dulcite se combine aussi avec l'acide azotique à la température ordinaire. Mais lorsqu'on traite la dulcite par l'acide azotique bouillant, elle est décomposée et transformée en acide mucique. Outre l'acide mucique, on retrouve, parmi les produits de l'action de l'acide azotique sur la dulcite, une certaine quantité d'acide paratartrique. (M. H. CARLET.)

Les acides sulfurique et chlorhydrique ne carbonisent point la dulcite à 100°.

La dulcite se combine à 100° avec 1 équivalent d'acide tartrique pour former un acide monobasique, l'*acide dulcitartrique*, $C^{20}H^{16}O^{20}$.

La dulcite se combine vers 200° avec les acides acétique, butyrique, stéarique, etc., etc.

Elle se combine aisément avec les bases puissantes : ses dissolutions dissolvent la chaux et la baryte en proportions considérables. La potasse et la baryte ne l'altèrent pas à 100°.

La baryte, en se combinant avec la dulcite, forme même un composé défini qui a pour formule : $(BaO)^2,C^{12}H^{14}O^{12},14HO$.

La dulcite est attaquée par l'hydrate de potasse à une haute température avec formation de butyrate, d'oxalate et avec dégagement d'hydrogène ; mais elle ne réduit point à 100° le tartrate cupro-potassique et n'opère pas sa réduction, même après avoir bouilli avec de l'acide sulfurique étendu.

La dulcite, abandonnée pendant quelques semaines à la température de 40°, avec de l'eau, de la craie et du fromage blanc, fournit de l'alcool, de l'acide lactique et de l'acide butyrique.

Dans les conditions de fermentation où la mannite donne naissance à un sucre proprement dit, la dulcite paraît fournir un composé de même nature. (MM. LAURENT, BERTHELOT.)

EXTRACTION. — La plante dont on retire la dulcite est encore inconnue. Elle a été rapportée de Madagascar en rognons de diverses formes, cristallisés intérieurement et recouverts de terre.

Pour en extraire la dulcite, on la traite par l'eau bouillante ; la liqueur, filtrée, dépose en se refroidissant de beaux cristaux de dulcite.

(M. LAURENT.)

DULCITANE. $C^{12}H^{12}O^{10}$.

La dulcitane joue vis-à-vis des composés dulcitiques le même rôle que

la mannitane vis-à-vis des composés mannitiques. La dulcitane ne diffère de la dulcite que par les éléments de l'eau. Elle s'obtient par les mêmes procédés que la mannitane :

1° En décomposant les combinaisons de la dulcite avec les acides par l'eau, par les acides ou par les alcalis ;

2° En chauffant pendant un certain temps la dulcite à une température d'environ 200°.

Elle peut être extraite et purifiée comme la mannitane.

La dulcitane est une substance neutre, sirupeuse, à peine liquide, douée d'une saveur légèrement sucrée ; elle est insoluble dans l'éther, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, même absolu.

Elle se volatilise en proportion sensible à 120°.

La dulcitane, traitée à 100° par la baryte, revient en partie à l'état de dulcite cristallisée. Elle éprouve la même transformation sous l'influence du temps, mais toujours d'une manière incomplète.

(M. BERTHELOT.)

COMBINAISONS DE LA DULCITE AVEC LES ACIDES.

Dulcite nitrique. — La dulcite nitrique se prépare comme la mannite nitrique, et jouit de propriétés analogues. Elle est cristallisée.

Acide dulcisulfurique. — L'acide dulcisulfurique se prépare comme l'acide mannisulfurique.

Acide dulcitartrique. — L'acide dulcitartrique se prépare et se purifie comme l'acide mannitartrique. Il est monobasique.

Son sel de chaux jouit de propriétés analogues au mannitartrate de chaux séché à 100° : il répond à la formule $C^{14}H^{9}O^{14},CaO,4HO$.

Dulcite butyrique. — La dulcite butyrique s'obtient en chauffant la dulcite avec l'acide butyrique à 200° pendant quelques heures.

La dulcite butyrique est un liquide neutre, oléagineux, peu fluide, incolore, inodore, doué d'un goût amer et butyreux ; elle est peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'éther et dans l'alcool absolu.

L'action que la chaleur exerce sur ce corps est pareille à celle qu'éprouve la mannite butyrique de la part du même agent. Les réactifs agissent sur la dulcite butyrique de la même manière que sur la mannite butyrique.

L'alcool, mêlé d'acide chlorhydrique, décompose la dulcite butyrique avec formation d'éther butyrique et de dulcitane.

Dulcites stéariques. — On connaît deux combinaisons de dulcite et d'acide stéarique : la dulcite monostéarique et la dulcite distéarique.

La *dulcite monostéarique* résulte de l'action de la dulcite sur l'acide stéarique vers 200°.

La dulcite monostéarique est un composé neutre, solide, blanc, tout à fait semblable à la monostéarine par son aspect et par les actions qu'il éprouve de la part de la chaleur et des dissolvants. Elle est également cristallisable.

La *dulcite distéarique* a été obtenue en chauffant la dulcite vers 220°, en présence d'un grand excès d'acide stéarique. Elle est neutre, et ses propriétés physiques et chimiques sont semblables à celles des stéarines.

Dulcite benzoïque. — La dulcite benzoïque s'obtient comme la mannite benzoïque.

La dulcite benzoïque est neutre, résineuse, semblable à la térébenthine. Elle est insoluble dans l'eau, fort soluble dans l'éther.

Cette substance, traitée par l'alcool mêlé d'acide chlorhydrique, produit de l'éther benzoïque.

Elle se décompose par l'action de la chaux éteinte en benzoate de chaux et en dulcitane, mélangée de dulcite. (M. BERTHELOT.)

MÉLAMPYRITE. $C^{12}H^{15}O^{13}$.

Les feuilles de plusieurs plantes de la famille des Scrophulariées, et particulièrement celles du mélampyre des bois (*Melampyrum nemorosum*), de la cocrète à grandes fleurs (*Rhinanthus crista-galli*), et de la scrophulaire noueuse (*Scrophularia nodosa*), contiennent une matière sucrée particulière, qui a été appelée *mélampyrite*, et qui présente une certaine ressemblance avec la dulcite. (MM. HÜNEFELD, EICHLER.)

La mélampyrite est très-soluble dans l'eau bouillante : elle se dépose de cette dissolution sous la forme de prismes rhomboïdaux, transparents, inodores : elle présente une saveur sucrée très-peu prononcée. La mélampyrite fond à 186° en un liquide incolore qui cristallise de nouveau par le refroidissement : elle se détruit vers 300°.

La mélampyrite est sans action sur la lumière polarisée

La mélampyrite ne réduit ni les sels de cuivre, ni ceux de mercure : elle n'est pas attaquée par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse. L'acétate de plomb ammoniacal et le sulfate de cuivre ammoniacal la précipitent.

Les acides azotique et sulfurique se combinent à la température ordinaire avec la mélampyrite : l'acide sulfurique forme ainsi un acide copulé dont le sel de baryte, très-soluble dans l'eau, a pour formule :

$$3BaO,C^{12}H^{12}O^{10},6SO^3.$$

Les acides étendus n'altèrent pas la mélampyrite même à la température de l'ébullition. L'acide azotique ne la décompose qu'à l'ébullition, en donnant naissance à de l'acide mucique et à de l'acide oxalique.

La mélampyrite forme avec les oxydes métalliques des combinaisons analogues aux combinaisons de la baryte et du sucre de canne. Le *mélampyritate de baryte* forme des prismes hexagonaux, solubles dans l'eau et correspondant à la formule $(BaO)^2;C^{12}H^{15}O^{13},14HO$.

Le *mélampyritate de plomb* a pour formule $C^{12}H^{15}O^{13},6PbO$, et le *mélampyritate de cuivre* $C^{12}H^{15}O^{13},6CuO$.

PRÉPARATION. — La mélampyrite peut être obtenue en faisant une décoction de feuilles de l'une des scrophulariées que nous avons indiquées : la décoction, soumise à l'ébullition avec un lait de chaux, doit être filtrée et additionnée d'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'elle présente une réaction acide : il se dépose bientôt des cristaux de mélampyrite qui peuvent être purifiés par de nouvelles cristallisations.

PINITE. $C^{12}H^{12}O^{10}$.

C^{12}	900,00		43,90
H^{12}	150,00		7,31
O^{10}	1000,00		48,79
	2050,00		100,00

PROPRIÉTÉS. — La pinite est isomère de la mannitane et de la dulcitane : sa composition ne diffère donc de celle de la dulcite et de la mannite que par les éléments de l'eau.

La pinite est neutre, incolore : elle cristallise sous forme de mamelons formés de cristaux courts, mal définis, terminés par des pyramides surbaissées. Elle possède une saveur franchement sucrée et presque aussi prononcée que celle du sucre candi. Sa densité est égale à 1,52. La pinite est très-soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool à 86°, même bouillant, et complétement insoluble dans l'alcool anhydre et le chloroforme.

La pinite est dextrogyre : son pouvoir rotatoire, rapporté à la teinte de passage, est égal à + 58°,6. L'acide chlorhydrique ne la modifie pas à 100°, du moins dans l'espace de dix minutes.

La pinite peut être chauffée jusqu'à 150° sans changer de poids, sans fondre et sans se colorer sensiblement. Elle ne distille pas, lorsqu'elle est chauffée avec précaution dans le vide, à la température à laquelle le mercure entre en ébullition ; mais il s'élève à la surface de la pinite en fusion des vapeurs blanches qui se condensent aussitôt. Cette opération altère à peine la pinite qui peut ensuite cristalliser de nouveau avec ses caractères essentiels. La pinite, chauffée à l'air libre, fond, bout, dégage un liquide aqueux et empyreumatique, et se change en une matière noire et insoluble. Lorsque la pinite n'est pas soumise à une température supérieure à 250°, la plus grande partie de cette substance résiste à la décomposition, se dissout dans l'eau et cristallise de nouveau : la pinite, exposée

à une température plus élevée, se décompose en dégageant une odeur de caramel. Si l'opération est faite dans un tube, il se produit une substance volatile de nature goudronneuse. La pinite, chauffée sur une lame de platine, se carbonise et brûle sans résidu.

La pinite ne réduit pas le tartrate double de cuivre et de potasse.

L'acétate neutre de plomb n'exerce aucune action sur les dissolutions de pinite ; mais l'acétate de plomb ammoniacal y détermine la précipitation d'un composé défini qui a pour formule $C^6H^6O^5,2PbO$.

La pinite réduit à chaud l'azotate d'argent ammoniacal. Elle n'agit pas sur le perchlorure de fer et n'empêche pas sa précipitation par l'ammoniaque.

La pinite est carbonisée partiellement ; au contact de l'iodure de phosphore ; en même temps il se produit une huile volatile très-réfringente dont l'odeur rappelle à la fois l'acétone, l'hydrure de salicyle et l'acide phénique.

L'acide chlorhydrique dissout la pinite et l'abandonne par l'évaporation sans qu'elle ait subi aucune altération. L'acide sulfurique étendu est sans action sur la pinite. L'acide sulfurique monohydraté la dissout et paraît former ainsi un acide copulé, donnant un sel calcaire, soluble, qui se décompose pendant l'évaporation de la liqueur. L'acide azotique réagit à chaud sur la pinite en formant des composés particuliers parmi lesquels paraissent se trouver des dérivés nitrés et de l'acide oxalique.

La pinite se combine avec trois équivalents d'acide tartrique pour former un acide tribasique, l'*acide pinitartrique* $C^{30}H^{18}O^{35}$.

Les acides stéarique et benzoïque, chauffés avec la pinite dans des tubes scellés entre 200° et 250°, forment des combinaisons neutres particulières.

La potasse, l'ammoniaque et la baryte n'altèrent la pinite ni à froid, ni à 100°. La chaux se dissout dans une dissolution aqueuse de pinite plus abondamment que dans l'eau pure. Un mélange de pinite et de potasse ou de chaux, fortement chauffé, se décompose en dégageant une vapeur âcre et épaisse dont l'odeur rappelle celle de l'acide tartrique brûlé.

Extraction. — La pinite existe dans une matière sucrée particulière qui exsude du *Pinus lambertiana*, arbre qui croît en Californie. Les indigènes mangent cette substance et l'obtiennent en pratiquant, à l'aide du feu, des cavités hémisphériques au pied de l'arbre.

Pour retirer la pinite de cette exsudation, il faut la traiter par l'eau tiède, filtrer sur le noir animal et abandonner à l'évaporation spontanée. Lorsque la liqueur est à l'état sirupeux, les cristaux de pinite s'y développent lentement, assemblés en mamelons demi-sphériques et radiés, très-durs, croquant sous la dent et adhérents aux cristallisoirs. Ces cristaux doivent être enlevés et desséchés sur du papier à filtre : on les fait encore cristalliser deux fois par évaporation spontanée de la dissolution

faite à froid. Chaque cristallisation exige plusieurs semaines : en effet, les cristaux de pinite ne se développent que par un repos prolongé, même dans une eau mère sirupeuse renfermant la substance pure. Ils présentent à cet égard la plus grande analogie avec le sucre de canne.

(M. BERTHELOT.)

COMBINAISONS DE LA PINITE AVEC LES ACIDES.

Acide pinitartrique. — L'acide pinitartrique s'obtient comme l'acide mannitartrique avec lequel il est isomère.

Le *Pinitartrate de chaux*, desséché à 100°, est représenté par la formule

$$C^{30}H^{15}O^{32},(CaO)^3,6HO.$$

Pinites stéariques. — Deux combinaisons de pinite et d'acide stéarique ont été obtenues : la pinite monostéarique et la pinite distéarique.

La *pinite monostéarique* se prépare en chauffant la pinite et l'acide stéarique pendant quelques heures, entre 200° et 250°, dans un tube scellé.

La pinite monostéarique est neutre, solide, incolore, tout à fait semblable à la stéarine et soluble dans les mêmes dissolvants.

La pinite monostéarique se décompose par l'action de la chaux en acide stéarique et en pinite.

La *pinite distéarique* s'obtient en chauffant vers 220° la pinite monostéarique avec une nouvelle proportion d'acide stéarique.

La pinite distéarique est neutre, solide, cireuse, ressemblant aux stéarines et soluble dans les mêmes dissolvants.

Pinites benzoïques. — Deux combinaisons de pinite et d'acide benzoïque ont été préparées : la pinite monobenzoïque et la pinite dibenzoïque.

La *pinite monobenzoïque* s'obtient en chauffant la pinite et l'acide benzoïque, entre 200° et 250°, pendant quelques heures.

La pinite monobenzoïque est neutre, de consistance solide et résineuse, soluble dans l'alcool absolu et dans l'éther, insoluble dans l'eau.

Elle se décompose difficilement par l'action de l'alcool absolu et l'acide chlorhydrique, mais finit par se résoudre ainsi en éther benzoïque et en pinite.

La chaux la décompose à 100°, mais la décomposition n'est complète qu'au bout d'un temps très-long. Il se produit du benzoate de chaux et de la pinite.

La *pinite dibenzoïque* s'obtient en chauffant entre 200° et 250° la pinite monobenzoïque avec l'acide benzoïque.

La pinite dibenzoïque est neutre, de consistance solide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther.

QUERCITE. $C^{12}H^{12}O^{10}$.

C^{12}	900,00		43,90
H^{12}	150,00		7,31
O^{10}	1000,00		48,79
	2050,00		100,00

La quercite, principe sucré contenu dans le gland de chêne, est isomérique avec la mannitane, avec la dulcitane et avec la pinite : mais elle se distingue aisément de ces trois substances par sa forme cristalline et par la valeur de son pouvoir rotatoire.

La quercite cristallise en beaux prismes rhomboïdaux obliques, inaltérables à l'air, durs et croquant sous la dent, légèrement sucrés, très-solubles dans l'eau et presque insolubles dans l'alcool absolu.

Cette substance fond à 235° et se sublime en partie à cette température. Elle peut être chauffée jusque vers 250° sans s'altérer sensiblement. Elle se détruit complétement à 300°.

Elle est dextrogyre, et son pouvoir rotatoire est égal à + 33°,5 environ.

La quercite ne réduit le tartrate cupro-potassique, ni directement, ni après avoir bouilli avec les acides.

Les dissolutions aqueuses concentrées de quercite sont précipitées par l'acétate de plomb ammoniacal.

La quercite se combine avec les acides sulfurique et azotique même à la température ordinaire, et forme avec le premier un acide double dont le sel de chaux est incristallisable. Les acides chlorhydrique et sulfurique concentrés ne la carbonisent point à froid. La quercite, triturée dans un mortier avec un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique, se convertit en une substance détonante, la *quercite nitrique*.

La quercite, oxydée au moyen de l'acide azotique, ne produit pas d'acide mucique, mais produit surtout de l'acide oxalique.

Les bases fortes n'altèrent pas la quercite, même à 100°; mais elles finissent par la détruire à une température plus élevée. Les dissolutions de quercite dissolvent la chaux et surtout la baryte. Il existe une combinaison de baryte et de quercite qui a pour formule $BaO,C^{12}H^{12}O^{10}.2HO$.

La quercite ne fermente pas au contact de la levûre de bière, et n'acquiert pas non plus cette propriété par l'action de l'acide sulfurique et de l'acide chlorhydrique étendus. (MM. Dessaignes, Berthelot.)

Extraction. — La quercite est obtenue en épuisant par l'eau froide des glands de chêne concassés ; la liqueur, abandonnée au repos, s'éclaircit en déposant de l'amidon. On la fait alors bouillir avec de la chaux pour précipiter le tannin et une matière azotée qui s'y trouvent

contenus. La liqueur filtrée est évaporée jusqu'à consistance sirupeuse. Il se forme, au bout de quelque temps, dans la masse de petits cristaux grenus de quercite qui doivent être purifiés par de nouvelles cristallisations. (BRACONNOT.)

COMBINAISONS DE LA QUERCITE AVEC LES ACIDES.

Quercite nitrique. — La quercite nitrique se prépare comme la mannite trinitrique. La quercite nitrique est incristallisable, résinoïde, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Elle détone facilement.

La quercite nitrique, traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque, régénère la quercite.

Acide quercitartrique. — L'acide quercitartrique se prépare comme l'acide mannitartrique.

Quercite stéarique. — La quercite stéarique se prépare en chauffant la quercite avec l'acide stéarique, vers 200°, pendant quelques heures, dans un tube scellé.

La quercite stéarique est neutre, solide, incolore, d'un aspect cireux. Elle est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'éther.

La quercite stéarique se décompose par l'action de la baryte, et reproduit l'acide stéarique et la quercite.

Quercite benzoïque. — La quercite benzoïque a été obtenue en chauffant vers 200° la quercite avec l'acide benzoïque.

La quercite benzoïque est un corps neutre, solide, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'éther.

La quercite benzoïque résiste très-longtemps à l'action des agents de décomposition, à la température de 100°. Cependant l'oxyde de plomb finit par résoudre la quercite benzoïque en acide benzoïque et en quercite. L'alcool, mêlé d'acide chlorhydrique, la décompose également avec production d'acide benzoïque.

ÉRYTHRITE. $C^8H^{10}O^8$.

L'érythrite ou érythroglucine a été découverte par M. Stenhouse, qui l'a obtenue en faisant bouillir la picroérythrine avec un excès de chaux ou de baryte.

M. Lamy a trouvé plus récemment dans une plante de la famille des algues, le *Protococcus vulgaris*, une substance qu'il a désignée sous le nom de *phycite*, et dont il a reconnu ultérieurement l'identité avec l'érythrite.

L'érythrite cristallise en prismes à base carrée, assez durs, faiblement sucrés, très-solubles dans l'eau, notablement solubles dans l'alcool bouillant, insolubles dans l'éther. La pesanteur spécifique de l'érythrite

est égale à 1,59. Sa saveur est sucrée. Sa solution aqueuse devient sirupeuse avant de cristalliser.

L'érythrite n'exerce aucune action sur la lumière polarisée.

L'érythrite fond à 120° sans perdre d'eau et résiste à une température de 250°. Une portion de l'érythrite se décompose vers 300°, en développant une odeur de sucre brûlé, tandis qu'une autre partie se volatilise. L'érythrite, chauffée sur une lame de platine, brûle avec une flamme bleue en dégageant une odeur de caramel.

L'ammoniaque, la potasse, le carbonate de potasse et le chlorure de chaux sont sans action sur l'érythrite à la température ordinaire : mais l'hydrate de potasse la décompose à une température de 220° : il se produit un vif dégagement de gaz hydrogène, et il reste, après la réaction, une masse fondue qui contient de l'acétate de potasse. Cette décomposition peut être représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^8H^{10}O^8}_{\text{Érythrite.}} = \underbrace{2(C^4H^4O^4)}_{\text{Acide acétique.}} + 2H.$$

(M. Hesse.)

L'érythrite n'est attaquée ni par le brôme, ni par l'acide azotique froid. L'acide azotique bouillant transforme l'érythrite en acide oxalique ; mais il ne se produit pas en même temps de l'acide mucique. Un mélange d'acide sulfurique fumant et d'acide azotique concentré convertit l'érythrite en un dérivé nitré, l'*érythrite nitrique*, qui, mêlé avec du sable, détone par la percussion. L'érythrite se dissout à froid dans l'acide sulfurique : elle peut former avec cet acide une combinaison définie, l'*acide érythrisulfurique*. L'acide chlorhydrique fumant ne carbonise pas l'érythrite, même à 100°.

Les acides stéarique, benzoïque, et les autres acides analogues, se combinent avec l'érythrite entre 200° et 250°. L'acide tartrique s'y unit à 100°.

L'iodure de phosphore attaque l'érythrite avec formation d'une huile éthérée distincte de l'éther allyliodhydrique.

Les dissolutions aqueuses d'érythrite dissolvent la chaux en proportion notable : elles ne sont pas précipitées par l'acétate de plomb ammoniacal ; elles ne réduisent point le tartrate cupro-potassique, même après avoir bouilli avec des acides étendus.

(MM. Stenhouse, Lamy, Berthelot.)

La dissolution aqueuse d'érythrite n'est pas modifiée par le sesquichlorure de fer. (M. Hesse.)

Préparation. — La préparation de l'érythrite est très-simple. Après avoir épuisé le lichen par un lait de chaux, et avoir maintenu l'extrait en ébullition pendant quelques heures au contact de l'air, on le réduit par évaporation au tiers de son volume, puis on l'abandonne à lui-même.

Lorsqu'il est bien refroidi, on y fait passer un courant d'acide carbonique qui précipite la chaux ; on filtre et l'on évapore à une douce chaleur jusqu'à consistance sirupeuse. Le résidu est formé d'orcine, d'érythrite, d'une matière colorante et d'une résine particulière. En agitant ce mélange dans un flacon avec de l'éther, on dissout l'orcine, la substance colorante et la résine : l'érythrite reste à l'état insoluble.

L'érythrite, recueillie sur un filtre, est lavée avec de l'alcool froid, exprimée fortement et dissoute ensuite dans l'alcool bouillant, qui la laisse déposer en gros cristaux par le refroidissement. On achève de la purifier par des cristallisations réitérées dans l'alcool. (M. Stenhouse.)

L'érythrite peut être encore obtenue en faisant bouillir pendant quelques heures le *Protococcus vulgaris* avec de l'eau. Le liquide filtré et décoloré est évaporé jusqu'à consistance sirupeuse ; on traite le résidu de l'évaporation par l'alcool à 95° ou par le sous-acétate de plomb, pour précipiter les matières gommeuses : la partie liquide, abandonnée à une évaporation lente, laisse déposer des cristaux de la substance sucrée. (M. Lamy.)

COMBINAISONS DE L'ÉRYTHRITE AVEC LES ACIDES.

Érythrite nitrique. — L'érythrite nitrique s'obtient en dissolvant l'érythrite dans l'acide azotique fumant ; on ajoute à la liqueur un poids égal d'acide sulfurique : le tout se prend au bout d'une demi-heure en une bouillie cristalline. Cette bouillie est filtrée sur de l'amiante, lavée avec de l'eau froide, comprimée et soumise à une nouvelle cristallisation dans l'alcool.

L'érythrite nitrique affecte la forme de cristaux brillants et lamelleux, neutres, fusibles à 61°, susceptibles de détoner par le choc ou par l'influence de la chaleur. (M. Stenhouse.)

Acide érythrisulfurique. — La dissolution d'une partie d'érythrite dans 20 à 30 parties d'acide sulfurique concentré prend une coloration noirâtre par l'action d'une température de 60° à 70°. La dissolution, étendue d'eau après son refroidissement et saturée par le carbonate de plomb, donne une liqueur qui, évaporée à une basse température, et finalement au-dessus de la chaux, laisse comme résidu de l'*érythrisulfate de plomb* à l'état amorphe.

L'érythrisulfate de plomb est soluble dans l'eau et présente une réaction acide. Il forme par la dessiccation une masse visqueuse, de couleur jaunâtre qui s'épaissit en une masse cristalline par une addition d'alcool. Ce sel se décompose par l'action d'une température peu élevée. (M. Hesse.)

L'*érythrisulfate de baryte* est blanc, pulvérulent, hygroscopique, soluble dans l'eau. La dissolution présente une réaction neutre.

L'*érythrisulfate de chaux* est déliquescent comme le chlorure de cal-

cium. Il est soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. Sa dissolution aqueuse présente une réaction neutre et ne donne pas de précipité avec le sous-acétate de plomb. Il paraît pouvoir être chauffé pendant un peu de temps à 90° sans se décomposer ; mais il fond à 105° ; en même temps, il se sépare du sulfate de chaux et il se dégage 6 équivalents d'eau.

Acide érythritartrique. — L'acide érythritartrique se prépare en faisant agir à 100° l'acide tartrique sur l'érythrite. On le purifie comme l'acide mannitartrique.

Érythrite acétique. — L'érythrite acétique se produit en chauffant entre 200° et 250° un mélange d'acide acétique et d'érythrite.

L'érythrite acétique est un liquide neutre, fort soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Érythrites benzoïques. — On connaît deux combinaisons d'érythrite et d'acide benzoïque : l'érythrite dibenzoïque et l'érythrite hexabenzoïque.

L'*érythrite dibenzoïque* s'obtient en chauffant l'érythrite avec de l'acide benzoïque entre 200° et 250°.

L'érythrite dibenzoïque est une substance neutre, inodore, douée d'une saveur faiblement amère et aromatique. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle présente, au moment de sa préparation, une consistance résineuse et elle est presque solide ; mais elle se résout entièrement, au bout de quelques semaines, en une masse blanche, solide, formée de petits cristaux prismatiques.

L'érythrite dibenzoïque, traitée par l'alcool et l'acide chlorhydrique, produit de l'éther benzoïque, de l'acide benzoïque et de l'érythrite cristallisée.

L'*érythrite hexabenzoïque* se forme lorsqu'on chauffe pendant quelques heures le précédent vers 200° avec dix ou quinze fois son poids d'acide benzoïque.

L'érythrite hexabenzoïque est neutre, solide, inodore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther.

Érythrite distéarique. — L'érythrite distéarique se prépare en chauffant l'érythrite avec l'acide stéarique entre 200° et 250°, pendant quelques heures.

L'érythrite distéarique est neutre, solide, cireuse, incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther.

L'érythrite distéarique, saponifiée par la chaux, se résout en stéarate de chaux et en érythrite cristallisée. Le poids de cette dernière s'élève à près du quart du poids de la matière décomposée. (M. BERTHELOT.)

GLUCOSIDES.

Nous désignerons sous le nom de *glucosides* certains produits susceptibles de se dédoubler en glucose et en un ou plusieurs principes nouveaux, sous l'influence des ferments et par l'action des réactifs, tels que l'eau, les acides, les bases alcalines.

Le tableau suivant représente la composition des principaux glucosides.

Tableau des principaux glucosides.

Amygdaline.

$$\underbrace{C^{40}H^{27}AzO^{22}}_{\text{Amygdaline.}} = \underbrace{C^{2}AzH}_{\substack{\text{Acide}\\\text{cyanhydrique.}}} + \underbrace{2(C^{14}H^{6}O^{2})}_{\substack{\text{Essence}\\\text{d'amandes amères.}}} + \underbrace{2(C^{2}HO^{3},HO)}_{\text{Acide formique.}} + \underbrace{C^{6}H^{6}O^{6}}_{\substack{\text{Glucose.}\\\text{(MM. Woehler et Liebig.)}}} + 4HO.$$

$$\underbrace{C^{40}H^{27}AzO^{22}}_{\text{Amygdaline.}} + 8HO = \underbrace{AzH^{3}}_{\text{Ammoniaque.}} + \underbrace{C^{14}H^{6}O^{2}}_{\substack{\text{Essence}\\\text{d'amandes amères.}}} + \underbrace{C^{2}HO^{3},HO}_{\text{Acide formique.}} + \underbrace{2(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\substack{\text{Glucose.}\\\text{(M. Piria.)}}}.$$

Arbutine.

$$\underbrace{C^{24}H^{16}O^{14}}_{\text{Arbutine.}} + 2HO = \underbrace{C^{12}H^{6}O^{4}}_{\text{Hydroquinon.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\substack{\text{Glucose.}\\\text{(MM. Kawalier, Strecker.)}}}$$

Binitroarbutine.

$$\underbrace{C^{24}H^{14}(AzO^{4})^{2}O^{14}}_{\text{Binitroarbutine.}} + 2HO = \underbrace{C^{12}H^{4}(AzO^{4})^{2}O^{4}}_{\text{Binitrohydroquinon.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\substack{\text{Glucose.}\\\text{(M. Strecker.)}}}$$

Benzohélicine.

$$\underbrace{C^{40}H^{20}O^{16}}_{\text{Benzohélicine.}} + 4HO = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\substack{\text{Hydrure}\\\text{de salycile.}}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\substack{\text{Glucose.}\\\text{(M. Piria.)}}}.$$

Bryonine.

$$\underbrace{C^{96}H^{80}O^{38}}_{\text{Bryonine.}} + 4HO = \underbrace{C^{42}H^{35}O^{14}}_{\text{Bryorétine.}} + \underbrace{C^{42}H^{37}O^{16}}_{\text{Hydrobryorétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\substack{\text{Glucose.}\\\text{(M. Walz.)}}}.$$

Colocynthine.

$$\underbrace{C^{56}H^{42}O^{23}}_{\text{Colocynthine.}} + 2HO = \underbrace{C^{44}H^{32}O^{13}}_{\text{Colocynthéine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\substack{\text{Glucose.}\\\text{(M. Walz.)}}}$$

Convallarine.

$$\underbrace{C^{68}H^{62}O^{22}}_{\text{Convallarine.}} + 2HO = \underbrace{2(C^{28}H^{26}O^{6})}_{\text{Convallarétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

(M. Walz.)

Convallamarine.

$$\underbrace{C^{92}H^{88}O^{48}}_{\text{Convallamarine.}} - 4HO = \underbrace{C^{80}H^{72}O^{32}}_{\text{Convallamarétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

(M. Walz.)

Convolvuline.

$$\underbrace{C^{62}H^{60}O^{32}}_{\text{Convolvuline.}} + 6HO = \underbrace{C^{26}H^{24}O^{2}}_{\text{Convolvulinol.}} + \underbrace{3(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}$$

(M. Mayer.)

Crocine.

$$\underbrace{C^{58}H^{43}O^{31}}_{\text{Crocine.}} + 4HO = \underbrace{C^{34}H^{23}O^{11}}_{\text{Crocétine.}} + \underbrace{2(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}$$

(M. Mayer.)

Cyclamine.

$$\underbrace{C^{40}H^{24}O^{20}}_{\text{Cyclamine.}} + 4HO = \underbrace{C^{28}H^{16}O^{12}}_{\text{Cyclamirétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

(MM. De Luca, Th. W. C. Martius.)

Daphnine.

$$\underbrace{C^{62}H^{34}O^{38}}_{\text{Daphnine.}} + 4HO = \underbrace{C^{38}H^{14}O^{18}}_{\text{Daphnétine.}} + \underbrace{2(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}$$

(M. Zwenger.)

Datiscine.

$$\underbrace{C^{42}H^{22}O^{24}}_{\text{Datiscine.}} = \underbrace{C^{30}H^{10}O^{12}}_{\text{Datiscétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

(M. Stenhouse.)

Digitaline.

$$\underbrace{C^{56}H^{48}O^{28}}_{\text{Digitaline.}} + 2HO = \underbrace{C^{32}H^{26}O^{6}}_{\text{Digitalirétine.}} + \underbrace{2(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}$$

$$= \underbrace{C^{44}H^{38}O^{18}}_{\text{Digitalétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

Digitalétine.

$$\underbrace{C^{44}H^{38}O^{18}}_{\text{Digitalétine.}} = \underbrace{C^{32}H^{26}O^{6}}_{\text{Digitalirétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

(M. Walz.)

Digitaline.

$$\underbrace{C^{54}H^{45}O^{30}}_{\text{Digitaline.}} + 4HO = \underbrace{C^{30}H^{25}O^{10}}_{\text{Digitalirétine.}} + \underbrace{2(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}$$

(M. Kosmann.)

Esculine.

$$\underbrace{C^{42}H^{24}O^{24}}_{\text{Esculine.}} + 6HO = \underbrace{C^{18}H^{6}O^{8}}_{\text{Esculétine.}} + \underbrace{2(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}$$

(MM. Rochleder et Schwarz.)

Fraxine.

$$\underbrace{C^{54}H^{30}O^{34}}_{\text{Fraxine.}} + 6HO = \underbrace{C^{30}H^{12}O^{16}}_{\text{Fraxétine.}} + \underbrace{2(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}$$

(M. Rochleder.)

Gaïacine.

Se dédouble en glucose et en gaïarétine.

(M. Walz.)

Globularine.

$$\underbrace{C^{60}H^{44}O^{28}}_{\text{Globularine.}} - 2HO = \underbrace{C^{24}H^{14}O^{6}}_{\text{Globularétine.}} + \underbrace{C^{24}H^{16}O^{8}}_{\text{Paraglobularétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

(M. Walz.)

Glycyrrhizine.

Se dédouble en glycyrrhétine et en glucose.

(M. Gorup-Besanez.)

Gratioline.

$$\underbrace{2(C^{40}H^{34}O^{14})}_{\text{Gratioline.}} = \underbrace{C^{34}H^{28}O^{6}}_{\text{Gratiolarétine.}} + \underbrace{C^{34}H^{28}O^{10}}_{\text{Gratiolétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

Gratiosoline.

$$\underbrace{2(C^{46}H^{42}O^{25})}_{\text{Gratiosoline.}} = \underbrace{2(C^{40}H^{34}O^{17})}_{\text{Gratiosolétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} + 4HO.$$

(M. Walz.)

Hélicine.

$$\underbrace{C^{26}H^{16}O^{14}}_{\text{Hélicine.}} + 2HO = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Hydrure de salicyle.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

(M. Piria.)

Chlorhélicine.

$$\underbrace{C^{26}H^{15}ClO^{14}}_{\text{Chlorhélicine.}} + 2HO = \underbrace{C^{14}H^{5}ClO^{4}}_{\text{Hydrure de salicyle chloré.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

Bromhélicine.

$$\underbrace{C^{26}H^{15}BrO^{14}}_{\text{Bromhélicine.}} + 2HO = \underbrace{C^{14}H^{5}BrO^{4}}_{\text{Hydrure de salicyle bromé.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

(M. PIRIA.)

Hélicoïdine.

Se dédouble en glucose, en saligénine et en hydrure de salicyle.

(M. PIRIA.)

Jalappine.

$$\underbrace{C^{68}H^{56}O^{32}}_{\text{Jalappine.}} + 10HO = \underbrace{C^{32}H^{30}O^{6}}_{\text{Jalappinol.}} + \underbrace{3(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}$$

(M. MAYER.)

Ononine.

$$\underbrace{C^{62}H^{34}O^{27}}_{\text{Ononine.}} = \underbrace{C^{50}H^{20}O^{13}}_{\text{Formonétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}}$$

Onospine.

$$\underbrace{C^{60}H^{34}O^{25}}_{\text{Onospine.}} + 2HO = \underbrace{C^{48}H^{22}O^{13}}_{\text{Ononétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}}$$

(M. HLASIWETZ.)

Paridine.

$$\underbrace{C^{64}H^{56}O^{28}}_{\text{Paridine.}} + 2HO = \underbrace{C^{52}H^{46}O^{18}}_{\text{Paridol.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

Paristyphnine.

$$\underbrace{C^{76}H^{64}O^{36}}_{\text{Paristyphnine.}} + 4HO = \underbrace{C^{66}H^{56}O^{28}}_{\text{Paridine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

(M. WALZ.)

Phillyrine.

$$\underbrace{C^{54}H^{34}O^{22}}_{\text{Phillyrine.}} + 2HO = \underbrace{C^{42}H^{24}O^{12}}_{\text{Phillygénine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

(M. BERTAGNINI.)

Dichlorophillyrine.

$$\underbrace{C^{54}H^{32}Cl^{2}O^{22}}_{\text{Dichlorophillyrine.}} + 2HO = \underbrace{C^{42}H^{22}Cl^{2}O^{12}}_{\text{Dichlorophillygénine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

Dibromophillyrine.

$$\underbrace{C^{54}H^{32}Br^{2}O^{22}}_{\text{Dibromophillyrine.}} + 2HO = \underbrace{C^{42}H^{22}Br^{2}O^{12}}_{\text{Dibromophillygénine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

Nitrophillyrine.

$$\underbrace{C^{54}H^{33}(AzO^4)O^{22}}_{\text{Nitrophillyrine.}} + 2HO = \underbrace{C^{42}H^{23}(AzO^4)O^{12}}_{\text{Nitrophillygénine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

Dinitrophillyrine.

$$\underbrace{C^{54}H^{32}(AzO^4)2O^{22}}_{\text{Dinitrophillyrine.}} + 2HO = \underbrace{C^{42}H^{22}(AzO^4)2O^{12}}_{\text{Dinitrophillygénine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

Chloronitrophillyrine.

$$\underbrace{C^{54}H^{32}Cl(AzO^4)O^{22}}_{\text{Chloronitrophillyrine.}} + 2HO = \underbrace{C^{42}H^{22}Cl(AzO^4)O^{12}}_{\text{Chloronitrophillygénine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

Bromonitrophillyrine.

$$\underbrace{C^{54}H^{32}Br(AzO^4)O^{22}}_{\text{Bromonitrophillyrine.}} + 2HO = \underbrace{C^{42}H^{22}Br(AzO^4)O^{12}}_{\text{Bromonitrophillygénine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

(MM. Bertagnini et de Luca.)

Phlorizine.

$$\underbrace{C^{42}H^{24}O^{20}}_{\text{Phlorizine.}} + 2HO = \underbrace{C^{30}H^{14}O^{10}}_{\text{Phlorétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

$$+ 4HO = \underbrace{C^{12}H^6O^6}_{\text{Phloroglucine.}} + \underbrace{C^{18}H^{10}O^6}_{\text{Ac. phlorétique.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

(MM. Stass, Hlasiwetz.)

Pinipicrine.

$$\underbrace{C^{44}H^{36}O^{22}}_{\text{Pinipicrine.}} + 4HO = \underbrace{C^{20}H^{16}O^2}_{\text{Éricinal.}} + \underbrace{2(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}$$

(M. Kawalier.)

Populine.

$$\underbrace{C^{40}H^{22}O^{16}}_{\text{Populine.}} + 2HO = \underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{C^{14}H^6O^2}_{\text{Salirétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

(M. Piria.)

Prophétine.

$$\underbrace{C^{92}H^{72}O^{28}}_{\text{Prophétine.}} = \underbrace{C^{80}H^{60}O^{16}}_{\text{Prophérétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

(M. Walz.)

Quercitrin.

$$\underbrace{C^{58}H^{20}O^{24}}_{\text{Quercitrin.}} + 8HO = \underbrace{C^{46}H^{16}O^{20}}_{\text{Quercitine.}} + \underbrace{C^{22}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

$$= \underbrace{C^{12}H^6O^6}_{\text{Phloroglucine.}} + \underbrace{C^{34}H^{12}O^6}_{\text{Ac. quercétique.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

(MM. Rigaud, Hlasiwetz.)

Rhamnine.

$$\underbrace{C^{46}H^{28}O^{28}}_{\text{Rhamnine.}} + 6HO = \underbrace{C^{22}H^{10}O^{10}}_{\text{Rhamnétine.}} + \underbrace{2(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}$$

(M. Gellatly.)

Salicine.

$$\underbrace{C^{26}H^{18}O^{14}}_{\text{Salicine.}} + 4HO = \underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Saligénine.}} + \underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}}$$

$$+ 2HO = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{2}}_{\text{Salirétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}}$$

Chlorosalicine.

$$\underbrace{C^{26}H^{17}ClO^{14}}_{\text{Chlorosalicine.}} + 4HO = \underbrace{C^{14}H^{7}ClO^{4}}_{\text{Chlorosaligénine.}} + \underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}}$$

Bichlorosalicine.

$$\underbrace{C^{26}H^{16}Cl^{2}O^{14}}_{\text{Bichlorosalicine.}} + 4HO = \underbrace{C^{14}H^{6}Cl^{2}O^{4}}_{\text{Bichlorosaligénine.}} + \underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}}$$

Perchlorosalicine.

$$\underbrace{C^{26}H^{15}Cl^{3}O^{14}}_{\text{Perchlorosalicine.}} + 4HO = \underbrace{C^{14}H^{5}Cl^{3}O^{4}}_{\text{Perchlorosaligénine.}} + \underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}}$$

Santonine.

$$\underbrace{3(C^{30}H^{18}O^{6})}_{\text{Santonine.}} + 12HO = \underbrace{3(C^{26}H^{18}O^{6})}_{\text{Santonirétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

(M. Kosmann.)

Saponine.

$$\underbrace{2(C^{36}H^{24}O^{20})}_{\text{Saponine.}} + 18HO = \underbrace{C^{24}H^{18}O^{10}}_{\text{Sapogénine.}} + \underbrace{4(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}$$

(M. Bolley.)

$$\underbrace{C^{40}H^{38}O^{30}}_{\text{Saponine.}} = \underbrace{C^{18}H^{14}O^{6}}_{\text{Saporétine.}} + \underbrace{2(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}$$

(M. Overbeck.)

$$\underbrace{C^{24}H^{20}O^{14}}_{\text{Saponine.}} + 2HO = \underbrace{C^{12}H^{10}O^{4}}_{\text{Chinovine, amer cinchonique.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

(MM. Rochleder et Schwarz.)

Se dédouble en glucose et en chinovine, qui se dédouble elle-même en mannitane et en glucose.

(M. Hlasiwetz.)

Scammonine.

$$\underbrace{C^{76}H^{67}O^{35}}_{\text{Scammonine.}} + 9HO = \underbrace{C^{28}H^{28}O^{4}}_{\text{Scammonéol.}} + \underbrace{C^{10}H^{10}O^{2}}_{\text{Valéral.}} + \text{Aldéhyde ou acide formique.} + \underbrace{3(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}$$

(M. KELLER.)

$$\underbrace{C^{66}H^{56}O^{32}}_{\text{Scammonine.}} + 10HO = \underbrace{C^{32}H^{30}O^{6}}_{\text{Scammonéol.}} + \underbrace{3(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}$$

(M. SPIRGATIS.)

$$\underbrace{C^{64}H^{52}O^{32}}_{\text{Scammonine.}} + 10HO = \underbrace{C^{28}H^{26}O^{6}}_{\text{Scammonéol.}} + \underbrace{3(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}$$

(M. KOSMANN.)

Solanine.

Se dédouble en glucose et en solanidine.

(MM. ZWENGER et KIND, O. GMELIN.)

Thujine.

$$\underbrace{C^{40}H^{24}O^{24}}_{\text{Thujine.}} + 4HO = \underbrace{C^{28}H^{14}O^{16}}_{\text{Thujétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

$$+ 2HO = \underbrace{C^{28}H^{12}O^{14}}_{\text{Thujigénine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

(M. KAWALIER.)

Acide tannique.

$$\underbrace{C^{52}H^{22}O^{34}}_{\text{Acide tannique.}} + 8HO = \underbrace{3(C^{14}H^{6}O^{10})}_{\text{Acide gallique.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

(M. STRECKER.)

AMYGDALINE.

Cette substance a été découverte par MM. Robiquet et Boutron. Elle peut être préparée en écrasant les amandes dans un mortier, en les comprimant pour en extraire l'huile fixe, et en traitant ensuite le *son* ou le *tourteau* qui en résulte, par l'alcool bouillant à 94°. La dissolution alcoolique est évaporée et soumise à la fermentation, qui détruit le sucre; on évapore alors la liqueur et l'on fait cristalliser l'amygdaline dans l'alcool.

L'amygdaline cristallise en paillettes soyeuses; elle est peu soluble dans l'alcool froid, soluble au contraire dans l'alcool bouillant; elle se dissout facilement dans l'eau et retient une quantité d'eau d'hydratation qui est environ de 10,57 pour 100. L'amygdaline peut être obtenue à l'état anhydre par l'action d'une température de 120°. Lorsqu'elle se dépose de sa dissolution aqueuse, elle a pour formule $C^{40}H^{27}AzO^{22},6HO$. En présence de l'acide sulfurique, elle devient $C^{40}H^{27}AzO^{22},2HO$.

Les corps oxydants, tels que le bioxyde de manganèse, l'acide azotique et l'acide sulfurique, décomposent du reste aussi l'amygdaline en produisant de l'ammoniaque, de l'essence d'amandes amères, de l'acide benzoïque et de l'acide formique. Le permanganate de potasse forme, avec l'amygdaline, du benzoate et du cyanate de potasse.

La synaptase convertit l'amygdaline en essence d'amandes amères. Cette transformation peut être représentée par la formule suivante :

$$\underbrace{C^{40}H^{27}AzO^{22}}_{\text{Amygdaline.}} = \underbrace{C^2AzH}_{\text{Acide cyanhydrique.}} + \underbrace{2(C^{14}H^6O^2)}_{\text{Essence d'amandes amères.}} + \underbrace{C^6H^7O^7}_{\text{Sucre de raisin.}} + \underbrace{2(C^2HO^3,HO}_{\text{Acide formique.}} + 3HO.$$

(MM. Liebig et Wœhler.)

L'acide chlorhydrique fumant colore en jaune l'amygdaline. Il se dépose une grande quantité de matière noire et pulvérulente ; la solution retient du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'acide formobenzoïlique.

Les alcalis transforment l'amygdaline en un acide non azoté qui a été nommé *acide amygdalique*, et dégagent en outre de l'ammoniaque. L'acide amygdalique a pour formule $C^{40}H^{26}O^{24}$. Il forme une masse amorphe, incolore, transparente, très-soluble dans l'eau ; il tombe en deliquium par l'action de l'air humide. Il est transformé par les corps oxydants en essence d'amandes amères, acide formique et acide benzoïque. Les amygdalates sont très-solubles : ils ont été peu étudiés.

M. Wœhler a obtenu l'*éther amygdalique* en faisant tomber goutte à goutte dans du gaz chlorhydrique un mélange épais d'alcool et d'amygdaline.

ÉMULSINE. — SYNAPTASE.

La synaptase, que Robiquet a isolée le premier, est blanche ou d'un blanc jaunâtre, présentant l'aspect de la gomme ; elle est sans saveur, d'une odeur légère. L'alcool la précipite de sa dissolution aqueuse, mais sans lui ôter, comme à l'albumine, la propriété de se redissoudre dans l'eau. Elle est précipitée par le tannin, les eaux de chaux, de baryte et de strontiane ; elle se distingue surtout de l'albumine en ce qu'elle produit avec l'acide chlorhydrique concentré une dissolution incolore.

La synaptase, même après plusieurs dissolutions dans l'eau et plusieurs précipitations par l'alcool, laisse une cendre qui contient du phosphate de chaux. Dans l'état d'impureté où elle est connue, en faisant abstraction des matières inorganiques qu'elle retient, sa composition correspond à la formule suivante : $C^{20}H^{35}Az^2O^{32}$. (M. Ortloff.)

La synaptase cesse d'agir sur l'amygdaline lorsqu'elle a été coagulée par la chaleur ou par l'alcool.

Elle existe non-seulement dans les amandes amères, mais encore dans

les amandes douces; aussi sent-on vivement une odeur bien nette d'acide prussique lorsqu'on frotte le blanc d'une amande douce avec de l'amygdaline. La synaptase ne contient pas de soufre, et, sous ce rapport, elle diffère de l'albumine, dans laquelle il en existe toujours une petite quantité. (M. ORTLOFF.)

Le suc gastrique modifie la synaptase et l'empêche d'agir sur l'amygdaline. Pour constater ce fait intéressant, M. Cl. Bernard a pris deux jeunes chiens à jeun, a fait la section des nerfs pneumogastriques sur l'un d'eux, a ingéré dans l'estomac de ces animaux une même dose de synaptase, et une demi-heure après il a administré de l'amygdaline. Le chien qui avait des pneumogastriques coupés, et chez lequel par conséquent la sécrétion du suc gastrique était arrêtée, est mort au bout de peu de temps avec tous les symptômes d'un empoisonnement par l'acide cyanhydrique, tandis que l'autre chien, chez lequel la sécrétion du suc gastrique avait continué, a vécu sans éprouver d'accidents sensibles.

ARBUTINE. $C^{24}H^{16}O^{14}$.

L'arbutine, découverte par Kawalier dans les feuilles de busserole (*Arctostaphylos uva ursi*), présente l'aspect d'aiguilles incolores groupées en faisceaux.

Cette substance possède une saveur amère : elle est très-soluble dans l'eau bouillante, moins soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther.

La dissolution aqueuse d'arbutine ne précipite ni les sels de fer au maximum, ni l'acétate, ni le sous-acétate de plomb; elle donne avec le sulfate de cuivre et la potasse en excès une dissolution bleu foncé qui ne laisse pas précipiter de protoxyde de cuivre par l'ébullition.

L'arbutine cristallisée est représentée par la formule $C^{24}H^{16}O^{14}$. Elle perd un équivalent d'eau par la dessiccation à 100°, et devient alors $C^{24}H^{16}O^{14}$.

Lorsqu'on place pendant quelque temps dans un endroit chaud l'arbutine, après l'avoir additionnée d'émulsine provenant des amandes douces, elle brunit, et donne ensuite, par l'évaporation au bain-marie, un résidu brut dont on peut retirer de l'hydroquinon.

La production de l'hydroquinon est toujours accompagnée de la formation d'une quantité déterminée de glucose. Ce dédoublement est représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{24}H^{16}O^{14}}_{\text{Arbutine.}} + 2HO = \underbrace{C^{16}H^{6}O^{4}}_{\text{Hydroquinon.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}.$$

L'arbutine se dédouble de la même manière lorsqu'on la fait bouillir avec de l'acide sulfurique étendu.

L'arbutine, soumise à l'action de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, se transforme en quinon et en acide formique.

Si l'on fait passer du chlore dans une dissolution aqueuse d'arbutine, il se sépare au bout de quelque temps une substance cristallisée qui est un mélange de quinons monochloré, bichloré et trichloré.

Le brôme se comporte de la même manière que le chlore à l'égard d'une dissolution aqueuse d'arbutine.

L'acide azotique, en réagissant sur l'arbutine, la transforme en un dérivé nitré, la *binitroarbutine*.

Les feuilles de busserole paraissent renfermer une substance qui détermine, comme l'émulsine, le dédoublement de l'arbutine en hydroquinon et en glucose. (MM. KAWALIER, STRECKER.)

PRÉPARATION. — Pour se procurer l'arbutine, il faut précipiter une infusion aqueuse de feuilles de busserole par l'acétate de plomb, faire passer un courant d'acide sulfhydrique gazeux dans la liqueur filtrée, enlever le sulfure de plomb qui s'est formé, et concentrer jusqu'à consistance sirupeuse. L'arbutine se dépose au bout de quelque temps en aiguilles jaunâtres qui doivent être soumises à de nouvelles cristallisations après les avoir décolorées par le charbon animal.

(M. KAWALIER.)

BINITROARBUTINE. $C^{24}H^{14}(AzO^4)^2O^{14} + 4HO$.

La binitroarbutine s'obtient en dissolvant l'arbutine dans l'acide azotique concentré. Cette dissolution, additionnée de plusieurs fois son volume d'alcool, laisse déposer à la longue la binitroarbutine sous forme d'aiguilles déliées, plus solubles dans l'eau que dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

La binitroarbutine, dissoute dans l'eau et soumise à l'ébullition en présence d'un peu d'acide sulfurique, se transforme en *binitrohydroquinon*, $C^{12}H^4(AzO^4)^2O^4 + 3HO$, qui se sépare en lamelles jaunes, brillantes, peu solubles dans l'eau froide, mais solubles dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. L'éther enlève même le binitrohydroquinon à sa dissolution aqueuse. (M. STRECKER.)

BRYONINE. $C^{96}H^{80}O^{38}$.

La bryonine est une substance amère qui se trouve dans la racine de bryone (*Bryonia alba*).

La bryonine est amorphe, brune, rouge ou d'un brun jaunâtre, insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau et l'alcool. Sa saveur est d'abord sucrée, mais elle devient bientôt styptique et amère. La bryonine, prise à haute dose, agit comme poison. L'acide sulfurique la dissout en prenant une coloration bleue qui passe bientôt au vert. Les alcalis ne lui

font subir aucune altération. La dissolution aqueuse de la bryonine précipite l'acétate de plomb tribasique, l'azotate d'argent et l'azotate de protoxyde de mercure.

La bryonine, desséchée à 100°, a pour formule $C^{96}H^{80}O^{38}$.

Lorsqu'on la fait bouillir avec de l'acide sulfurique étendu, elle se dédouble en sucre, en *bryorétine* et en *hydrobryorétine*.

Ce dédoublement peut être représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{96}H^{80}O^{38}}_{\text{Bryonine.}} + 4HO = \underbrace{C^{42}H^{35}O^{14}}_{\text{Bryorétine.}} + \underbrace{C^{42}H^{37}O^{16}}_{\text{Hydrobryorétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}.$$

La bryorétine est insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther.

L'hydrobryorétine est insoluble dans l'eau et dans l'éther, soluble dans l'alcool.

Outre la bryonine, la *Bryonia alba* contient une substance cristallisable, la *bryonitine*. (M. Walz.)

COLOCYNTHINE. — COLOCYNTHITINE. — COLOCYNTHÉINE.

La colocynthine est un glucoside qui a été retiré de la coloquinte.

La colocynthine se prépare de la manière suivante. La coloquinte concassée est épuisée par l'alcool à 0,84 ; le produit, évaporé à siccité au bain-marie, est traité par l'eau qui lui cède une matière qui est précipitée par l'acétate neutre de plomb et dont la précipitation est achevée au moyen de l'acétate basique de plomb. Le liquide filtré est coloré en jaune ; l'excès de plomb en est chassé au moyen d'un courant d'hydrogène sulfuré, et la liqueur est traitée par une dissolution de tannin : il se forme un précipité qui, bouilli dans son eau mère, prend une consistance résineuse. Ce précipité est lavé à grande eau, dissous dans l'alcool, traité par l'acétate de plomb pour précipiter le tannin, et mis en digestion sur du charbon animal. Le liquide jaune d'or, soumis à l'évaporation au bain-marie, donne une poudre jaune qui est purifiée au moyen de l'éther anhydre. Le résidu est de la *colocynthine* pure qui a pour formule $C^{56}H^{42}O^{23}$.

L'extrait alcoolique ne s'est pas entièrement dissous dans l'eau : le résidu contient de la *colocynthitine*. Comme la colocynthitine est soluble dans l'éther, elle peut être extraite au moyen de ce véhicule ; décolorée par le charbon animal, la liqueur est évaporée jusqu'à siccité et le résidu est dissous dans l'alcool anhydre, qui abandonne peu à peu des prismes rhomboïdaux blancs de colocynthitine.

La graine contient une quantité de colocynthitine moindre que la partie charnue des fruits : la colocynthitine est alors remplacée par une huile fort amère qui cède son amertume à l'eau.

La colocynthitine pure constitue une poudre d'un blanc éclatant composée de prismes microscopiques. Elle est presque insoluble dans l'alcool froid, se dissout facilement dans l'alcool bouillant et s'en sépare

partiellement en cristaux. Le reste de la colocynthitine retient l'alcool avec force, et conserve un état gélatineux dont la tendance à cristalliser ne se déclare qu'au bout de quelque temps.

La dissolution aqueuse de colocynthine se décompose presque instantanément en présence de l'acide sulfurique étendu; il se forme un précipité blanc qui se résinifie par l'ébullition. La décomposition n'est complète qu'après une ébullition prolongée; le produit de la décomposition, désigné sous le nom de *colocynthéine*, a pour formule $C^{44}H^{32}O^{13}$; il se produit en même temps du glucose. (M. Walz.)

CONVALLARINE. — CONVALLAMARINE.

Le muguet (*Convallaria maialis*) contient deux principes particuliers appartenant à la classe des glucosides, la *convallarine* et la *convallamarine*, qui peuvent en être extraits en traitant par l'alcool d'une pesanteur spécifique de 0,84 la plante préalablement desséchée, en agitant la teinture verte avec de l'acétate de plomb, en précipitant de la liqueur filtrée le plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré et en séparant l'alcool par volatilisation : le résidu, en se refroidissant, laisse déposer des cristaux de convallarine qui sont purifiés, au moyen de l'éther, de la résine et de la chlorophylle qui peuvent y adhérer. Les eaux mères sont traitées par l'eau qui détermine la séparation d'une masse résineuse contenant de la convallarine; la dissolution aqueuse est mise en digestion avec du charbon animal : ce dernier absorbe encore une certaine quantité de convallarine qui peut être extraite au moyen de l'alcool bouillant; on traite alors par l'acide tannique qui précipite la convallamarine.

La convallarine cristallise en prismes rectangulaires droits : elle est à peine soluble dans l'eau; mais lorsqu'elle est agitée avec l'eau, elle lui communique la propriété de mousser beaucoup et lui fait prendre une saveur âpre. La convallarine est soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther.

La convallarine, desséchée à 100°, a pour formule $C^{34}H^{31}O^{11}$: elle se dédouble par une ébullition prolongée avec les acides étendus, en glucose et en *convallarétine*, soluble dans l'éther.

Ce dédoublement peut être représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{68}H^{62}O^{22}}_{\text{Convallarine.}} + 2HO = \underbrace{2(C^{28}H^{26}O^{26})}_{\text{Convallarétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}.$$

La convallamarine, séparée de sa combinaison avec le tannin, forme une poudre blanche, soluble dans l'eau et dans l'alcool, presque insoluble dans l'éther, présentant une saveur amère qui laisse ensuite un arrière-goût douceâtre particulier.

La convallamarine, desséchée à 100°, a pour formule $C^{46}H^{44}O^{24}$. Sa dissolution aqueuse, chauffée avec de l'acide sulfurique étendu, se

dédouble en glucose et en *convallamarétine* qui se sépare sous la forme de paillettes cristallines : ces paillettes se réunissent par l'ébullition en une masse résinoïde.

Le dédoublement de la convallamarine en convallamarétine et en glucose peut être représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{92}H^{88}O^{48}}_{\text{Convallamarine.}} - 4HO = \underbrace{C^{80}H^{72}O^{32}}_{\text{Convallamarétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}.$$

(M. Walz.)

CONVOLVULINE. — JALAPPINE.

CONVOLVULINE.

La racine de jalap, employée depuis longtemps en médecine, est le rhizome du *Convolvulus Schiedanus*. La matière résinoïde particulière à laquelle elle doit son efficacité, a été étudiée successivement par un grand nombre de chimistes, et notamment par Cadet de Gassicourt, Trommsdorff, Gœbel, Buchner et Herberger, Kayser et Sandroek : elle peut être isolée en traitant les rhizomes par l'alcool et en évaporant la dissolution alcoolique. Cadet de Gassicourt avait déjà remarqué que cette substance, traitée par l'éther, abandonne à ce dissolvant une partie soluble, tandis qu'il reste un résidu insoluble. Ce résidu insoluble constitue une substance spéciale, la *convolvuline*.

La convolvuline, séchée à 100°, est friable et possède l'aspect de la gomme du Sénégal. Elle se ramollit à 141°, et fond à 150° en un liquide jaunâtre et transparent. Elle n'a ni odeur, ni saveur ; cependant elle paraît être le principe actif de la racine de jalap. Elle est très-peu soluble dans l'eau et se dissout dans l'alcool. La solution alcoolique, qui possède une faible réaction acide, est précipitée en flocons blancs par l'eau et par l'éther.

La convolvuline a pour formule $C^{62}H^{50}O^{32}$. Une dissolution de convolvuline dans l'alcool absolu se transforme, par l'action prolongée de l'acide convolvulique, en *convolvulinol* et en glucose.

Cette substance se dissout dans les alcalis, dans le carbonate de soude, dans l'acide acétique ; l'acide azotique la dissout en la décomposant ; l'acide sulfurique concentré la dissout, et la liqueur se colore en un rouge-amarante. L'eau, ajoutée à cette liqueur, en sépare un corps oléagineux, possédant une odeur agréable, et il reste du sucre en dissolution.

Préparation. — Cette substance est obtenue en traitant à plusieurs reprises, par l'alcool bouillant à 90°, la racine de jalap préalablement épuisée par l'eau bouillante. Les liqueurs alcooliques sont réunies et mélangées avec de petites quantités d'eau, jusqu'à ce qu'elles se troublent, puis elles sont décolorées par le charbon animal à la température

de l'ébullition. La solution filtrée, soumise à la distillation, laisse après l'évaporation un résidu jaune et friable. Cette résine est pulvérisée et mise en digestion quatre ou cinq fois avec de l'éther, dissoute dans une petite quantité d'alcool absolu et précipitée par l'éther. Elle n'est pure que lorsque ce dernier traitement a été répété trois fois. (M. MAYER.)

ACIDE CONVOLVULIQUE.

La convolvuline, en se dissolvant dans les alcalis, se transforme en un véritable acide par l'absorption de 3 équivalents d'eau.

L'acide convolvulique ressemble beaucoup à la convolvuline ; mais il est plus hygroscopique. Il se ramollit un peu au delà de 100°, et fond entre 100° et 200°. Au-dessus de 120°, il se décompose. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool; mais il ne se dissout pas dans l'éther. La solution aqueuse, très-acide, possédant une légère odeur de coing, n'est précipitée par aucun sel métallique, à l'exception du sous-acétate de plomb, qui forme un dépôt floconneux.

L'acide convolvulique a pour formule $C^{60}H^{52}O^{32},3HO$.

L'acide convolvulique forme avec la potasse, la baryte et la chaux, des *convolvulates de potasse*, *de baryte* et *de chaux*.

CONVOLVULINOL.

La dissolution de la convolvuline dans l'alcool absolu, saturée par l'acide chlorhydrique sec, prend une couleur foncée et laisse séparer par l'addition d'une quantité d'eau suffisante un liquide oléagineux, soluble dans l'éther. La dissolution éthérée, lavée avec de l'eau jusqu'à ce que tout l'acide en soit séparé, abandonne par l'évaporation de l'éther un liquide oléagineux, le *convolvulinol*, d'une couleur foncée, d'une odeur agréable. Ce liquide se volatilise difficilement, mais complétement; il brûle avec une flamme claire ; il n'est attaqué ni par l'acide sulfurique à la température ordinaire, ni par une dissolution bouillante de potasse.

Le convolvulinol a pour formule $C^{26}H^{24}O^{6}$. Il perd un équivalent d'eau lorsqu'on le combine avec les bases et qu'on le sépare de nouveau de ces combinaisons : il se transforme ainsi en *acide convolvulinolique*.

(M. KAYSER.)

ACIDE CONVOLVULINOLIQUE.

L'acide sulfurique étendu et bouillant transforme la convolvuline en sucre et en acide convolvulinolique. Cet acide, qui se dépose d'abord du sein de la liqueur en gouttes oléagineuses, se prend, au bout de douze heures, en une masse molle. Sa dissolution aqueuse, étendue et chaude, le laisse déposer, par le refroidissement, sous forme cristalline. Il se ramollit vers 25° et fond entre 40° et 45°. Sa saveur est âcre et amère. Il se dissout difficilement dans l'eau pure, plus facilement dans l'eau aci-

dulée et très-facilement dans l'alcool. L'éther le dissout en moins grande proportion. L'acide sulfurique concentré le colore d'abord en jaune, puis en rouge-amarante.

L'acide convolvulinolique, séché à 100°, a pour formule $C^{26}H^{24}O^{5}$. Il donne, avec la baryte, l'oxyde d'argent, l'oxyde de cuivre et l'oxyde de plomb, des *convolvulinolates de baryte, d'argent, de cuivre* et *de plomb*.

La réaction qui donne naissance à l'acide convolvulinolique, peut être représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{62}H^{50}O^{32}}_{\text{Convolvuline.}} + 10HO = 3(C^{12}H^{12}O^{12}) + \underbrace{C^{26}H^{24}O^{6}}_{\text{Acide convolvulinolique.}}.$$

Ce dédoublement s'opère non-seulement sous l'influence des acides, mais même par l'action de l'émulsine.

ACIDE IPOMIQUE.

La réaction prolongée de l'acide azotique d'une densité de 1,30 sur l'acide convolvulinolique et sur un acide que nous étudierons plus loin sous le nom d'*acide jalappinalique*, fournit de l'acide oxalique et un acide incolore, cristallisable et non azoté, l'*acide ipomique*. Cet acide peut être isolé, en évaporant la liqueur acide et en traitant le résidu de la dessiccation par un peu d'eau qui dissout l'acide oxalique et laisse l'acide ipomique sous la forme d'une masse floconneuse et très-légère. Il peut être purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau.

L'acide ipomique est une matière blanche et légère qui apparaît sous le microscope avec la forme d'aiguilles très-fines. Il est sans odeur, d'une saveur piquante, et devient très-électrique par le frottement. L'acide ipomique, chauffé entre deux verres de montre, se sublime en aiguilles fines, courtes, disposées autour d'un point central; en même temps il reste un léger résidu de charbon. Sa saveur est un peu irritante. Il fond à 104° en un liquide incolore.

L'acide ipomique a pour formule $C^{10}H^{9}O^{4}$. Il est très-peu soluble dans l'eau froide; mais il est soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. Il forme, avec la plupart des bases autres que les alcalis, des sels solubles dans l'eau. (M. MAYER.)

JALAPPINE.

La jalappine est un principe de la famille des glucosides qui a été trouvé dans le *Convolvulus orizabensis*.

La jalappine impure est brune, cassante, friable, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle peut être purifiée en la dissolvant dans l'alcool, en ajoutant de l'eau jusqu'à ce que la dissolution se trouble et en faisant bouillir à plusieurs reprises avec du charbon animal. On ajoute de l'eau et de l'acétate de plomb à la dissolution filtrée, aussi longtemps qu'il se forme un précipité. Ce précipité, brun verdâtre et emplastique, est peu

considérable. La liqueur filtrée est traitée par l'hydrogène sulfuré ; on la chauffe avec le sulfure de plomb et l'on filtre de nouveau. La solution jaunâtre est soumise à la distillation, tant qu'il passe de l'alcool. La masse résinoïde précipitée est malaxée avec de l'eau chaude et dissoute dans l'éther pur. L'évaporation de la dissolution éthérée fournit de la jalappine presque incolore, inodore et insipide.

La jalappine est incristallisable, transparente lorsqu'elle est en couches minces, complétement anhydre, et cassante même à 100°. Elle fond à 150° en un liquide jaunâtre et transparent. Elle est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, la benzine et l'essence de térébenthine. Sa dissolution alcoolique rougit à peine la teinture de tournesol.

La composition de la jalappine peut être représentée par la formule $C^{68}H^{56}O^{32}$.

L'acide sulfurique concentré dissout la jalappine et se colore en rouge-amarante. Les acides minéraux étendus la dédoublent à chaud en jalappinol et en glucose.

Ce dédoublement peut être représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{68}H^{56}O^{32}}_{\text{Jalappine.}} + 6HO = \underbrace{3C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{32}H^{34}O^{6}}_{\text{Jalappinol.}}.$$

ACIDE JALAPPIQUE.

Lorsqu'on fait bouillir la jalappine avec de l'eau de baryte, elle se dissout et se transforme en acide jalappique. L'acide jalappique est incristallisable, jaunâtre, translucide, brillant, friable et très-hygroscopique. Il fond à 120° : il est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa solution aqueuse est fortement acide. Elle n'est pas précipitée par les sels métalliques neutres ; mais le sous-acétate de plomb y produit un précipité.

L'acide jalappique chasse l'acide carbonique des carbonates alcalins. Il est tribasique, et chacun des équivalents d'eau qu'il renferme peut être remplacé par 1 équivalent de base fixe. Sa composition est représentée par la formule $C^{68}H^{56}O^{32},3HO$.

JALAPPINOL.

La jalappine et l'acide jalappique sont dédoublés par les acides minéraux, étendus et bouillants, en glucose et en jalappinol.

Le jalappinol est blanc, cristallisé, d'apparence grasse et fusible : il est dur et cassant ; il fond entre 62° et 62°,5, et se solidifie entre 59°,5 en une masse blanche, cristalline. Il se dissout dans l'alcool et dans l'éther et peut se déposer de ces dissolutions sous forme de cristaux.

Il a pour formule $C^{32}H^{34}O^{7}$; mais il peut perdre 1 équivalent d'eau

lorsqu'on le combine avec les bases alcalines et qu'on le sépare de nouveau de ces combinaisons.

ACIDE JALAPPINOLIQUE.

La jalappine et l'acide jalappique, soumis à l'action de la potasse en fusion, donnent de l'acide oxalique et un acide particulier, l'*acide jalappinolique* : il se dégage en même temps de l'hydrogène.

L'acide jalappinolique se produit aussi lorsqu'on fait bouillir la solution alcoolique de jalappinol avec les alcalis, l'eau de baryte par exemple. Il possède l'apparence d'un acide gras : il fond entre 64° et 65°,5 et se solidifie à 61°,5 ou 62° en une masse blanche et cristalline. Il est soluble dans l'alcool et dans l'éther et se dépose de ces dissolutions à l'état cristallin. Il est plus léger que l'eau et fait sur le papier une tache grasse.

Il est monobasique et forme des sels cristallins avec la potasse, l'ammoniaque et la baryte. Sa composition est représentée par la formule $C^{32}H^{30}O^{6}$.

La réaction qui donne naissance à l'acide jalappinolique peut être représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{68}H^{56}O^{32}}_{\text{Jalappine.}} + 10HO = \underbrace{3(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{32}H^{30}O^{6}}_{\text{Acide jalappinolique.}}$$

L'acide jalappinolique, traité par l'acide nitrique bouillant, est transformé en acide ipomique. La jalappine et l'acide jalappique donnent également de l'acide ipomique dans les mêmes circonstances.

(M. Mayer.)

CROCINE. $C^{58}H^{43}O^{31}$.

Le *Gardenia grandiflora* contient un glucoside doué de propriétés tinctoriales, qui, suivant M. Rochleder, est identique avec le principe colorant que M. Quadrat a extrait du safran, et qui a été désigné sous le nom de *crocine*.

La crocine à l'état pulvérulent est d'un rouge vif; elle est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Les dissolutions possèdent la couleur d'une dissolution d'acide chromique : les sels de plomb y produisent un précipité de couleur rouge orangé. La dissolution aqueuse concentrée de crocine, traitée par l'acide sulfurique concentré, prend d'abord une coloration bleu-indigo, puis devient violette.

Les dissolutions aqueuses étendues de crocine sont décomposées par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique avec l'aide de la chaleur : il se sépare de la *crocétine*, et il reste en dissolution dans la liqueur une matière sucrée, cristallisable, incolore, et une petite quantité de crocétine qui colore cette liqueur en jaune.

Le dédoublement de la crocine par les acides peut être représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{58}H^{43}O^{31}}_{\text{Crocine.}} + 4HO = \underbrace{C^{34}H^{23}O^{11}}_{\text{Crocétine.}} + \underbrace{2(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}.$$

PRÉPARATION. — On fait bouillir avec de l'alcool les fruits du *Gardenia grandiflora* préalablement réduits en poudre grossière : l'alcool est séparé de l'infusion alcoolique par distillation : la liqueur aqueuse est séparée du résidu qui est de couleur vert foncé, étendue d'une grande quantité d'eau additionnée d'alumine. Après un contact de plusieurs jours, on filtre pour séparer la liqueur de l'alumine et du composé à base d'alumine qui s'est formé, et l'on précipite la liqueur filtrée par une dissolution de sous-acétate de plomb : le précipité de couleur orangé est recueilli rapidement sur un filtre, lavé, mis en suspension dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré ; le sulfure de plomb, ainsi que la matière colorante qui y adhère fortement, est lavé avec de l'eau, et la matière colorante en est ensuite séparée au moyen de l'alcool bouillant. La dissolution alcoolique ainsi obtenue est évaporée jusqu'à siccité dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique : le résidu amorphe de la dessiccation contient encore un peu de soufre dont on le sépare en le dissolvant dans une quantité d'eau aussi petite que possible et en évaporant la dissolution filtrée jusqu'à siccité dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. Le résidu de la dessiccation est la crocine.

CROCÉTINE. $C^{34}H^{23}O^{11}$.

La crocétine est une poudre rouge foncé amorphe, soluble dans l'alcool, légèrement soluble dans l'eau et dans l'éther : elle prend, comme la crocine, une coloration bleue par l'action de l'acide sulfurique concentré ; ses dissolutions donnent un précipité jaune-citron avec les sels de plomb. La crocétine est une véritable matière colorante.

PRÉPARATION. — La crocétine est obtenue pure par la décomposition de la crocine au moyen des acides étendus dans une atmosphère d'acide carbonique ou d'hydrogène : en effet, dans leurs dissolutions chaudes, la crocine et la crocétine absorbent l'oxygène de l'air : l'absorption de l'oxygène par la crocétine s'effectue même plus rapidement.

(MM. ROCHLEDER et MAYER.)

CYCLAMINE. $C^{40}H^{24}O^{20}$.

La cyclamine est une substance amorphe et blanche, sans odeur, opaque, fusible et légère, neutre aux réactifs. Elle augmente de volume lorsqu'elle est exposée au contact de l'air humide, et absorbe une certaine

transparence lorsqu'elle est mise en contact avec de l'eau froide, et prend l'aspect d'une gelée très-adhésive et visqueuse ; elle se dépose, par l'évaporation spontanée de sa solution alcoolique faite à froid, ou par le refroidissement de sa solution alcoolique faite à chaud, sous la forme de petites agglomérations amorphes et blanches, qui brunissent par l'action directe de la lumière ; elle se dissout facilement dans l'eau froide, et cette solution produit, comme l'eau de savon, une mousse abondante par l'agitation ; elle possède, en outre, la propriété singulière de se coaguler, comme l'albumine, à la température de 60° à 75°. La partie coagulée se redissout dans l'eau mère par le refroidissement et après deux ou trois jours de repos, et peut se coaguler de nouveau par l'action de la chaleur : elle ne contient pas d'azote, et se dissout en grande partie dans l'alcool à l'aide d'une légère élévation de température ; elle ne contient non plus ni phosphore ni soufre, et laisse, lorsqu'on la chauffe sur une lame de platine, un charbon volumineux qui brûle complétement sans résidu ; sa solution aqueuse n'est pas colorée par l'iode, même après qu'on l'a fait coaguler par la chaleur, et ne fermente pas par l'action de la levûre de bière.

La solution aqueuse de cyclamine absorbe facilement la vapeur de brôme et se coagule sans se colorer lorsque le brôme n'est pas en excès ; le chlore agit de la même manière.

La cyclamine se dédouble par l'action de la synaptase, lorsqu'on la chauffe au bain-marie à une température peu élevée, de 30° à 35°, en donnant naissance à une nouvelle substance, la *cyclamirétine*, et à du glucose qui réduit le tartrate cupro-potassique et qui fermente avec production d'acide carbonique et d'alcool. Ce dédoublement peut être représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{40}H^{24}O^{20}}_{\text{Cyclamine.}} + 4HO = \underbrace{C^{28}H^{16}O^{2}}_{\text{Cyclamirétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}.$$

(M. Th. W. C. Martius.)

L'acide acétique dissout à froid la cyclamine et ne la coagule pas avec l'aide de la chaleur ; l'acide chlorhydrique la dissout aussi à froid et la coagule vers 80° avec production de glucose ; l'acide sulfurique concentré produit avec la cyclamine une coloration jaune qui devient ensuite d'un rouge violet persistant : cette coloration disparaît par l'addition d'un excès d'eau, et, en même temps, il se produit un précipité blanc ; le bichlorure de mercure est sans action à froid sur la solution aqueuse de la cyclamine, tandis que l'acide gallique la coagule ; l'acide azotique attaque la cyclamine même à froid et donne naissance à des composés acides qui se combinent avec les alcalis ; l'acide azotique agit du reste différemment sur la cyclamine, suivant son degré de concentration et son action devient énergique avec l'aide de la chaleur. La cyclamine dégage de l'hydrogène par l'action de la potasse fondue et

donne naissance à un acide particulier peu soluble dans l'eau ; la saveur de la cyclamine se manifeste au bout de quelques instants par une âcreté toute particulière, qui affecte spécialement la gorge ; la cyclamine se dissout à chaud sans décomposition dans la glycérine, dans l'alcool absolu, dans l'alcool ordinaire et dans les alcalis. Les alcools la dissolvent aussi à froid, mais en petite quantité ; l'éther, le sulfure de carbone, le chloroforme, l'essence de térébenthine, les huiles essentielles ne la dissolvent pas.

La dissolution aqueuse de cyclamine dépose, avec le temps et progressivement, sous l'influence de la lumière, une matière amorphe et blanche, insoluble dans l'eau à la température ordinaire, mais capable de s'y dissoudre avec l'aide d'une température peu élevée. Si l'on renferme dans un tube de verre une solution aqueuse de cyclamine, il s'y forme un dépôt sous l'influence de la lumière et du temps : ce dépôt, exposé à l'action d'une chaleur modérée, se dissout d'abord dans le liquide primitif, qui devient transparent ; mais si l'on élève davantage la température, le liquide se trouble de nouveau à cause de la coagulation de la cyclamine. La cyclamine coagulée se redissout dans le dissolvant, par le refroidissement et avec le temps, et la matière, insoluble à froid, se dépose avec toutes ses propriétés primitives.

Une solution aqueuse de cyclamine, exposée à l'air libre dans des vases à petite ouverture, ne tarde pas à se couvrir de différents cryptogames parmi lesquels on remarque une production rouge pourpre, et, dans la solution qui prend une teinte rose, on observe des points d'un rouge plus intense qu'on peut considérer comme des centres de végétation.

Lorsque la cyclamine sèche, contenue dans une capsule de porcelaine, est placée sous une cloche au-dessus d'une couche d'eau, et, par conséquent, dans une atmosphère tenue constamment humide, elle absorbe une quantité d'eau qui peut s'élever au delà de 50 pour 100 : elle augmente considérablement de volume, et se charge enfin de différentes productions cryptogamiques parmi lesquelles on remarque le cryptogame d'un rouge pourpre mentionné plus haut.

Si l'on expose à une douce chaleur, dans une étuve, les tubercules de cyclamen coupés en tranches, on remarque que les surfaces intérieures mises à découvert, se colorent fortement en rouge sur différents points, et qu'il s'y développe des centres de végétation.

En laissant sécher spontanément, à l'air libre, la cyclamine déposée de sa solution alcoolique faite à chaud, elle perd d'abord son alcool, puis elle absorbe l'humidité de l'air en se couvrant d'une couche épaisse formée par les productions cryptogamiques indiquées plus haut. Lorsque ces cryptogames se développent sur de la cyclamine pure, comme dans le dernier cas, il est facile de les séparer de cette dernière à l'aide de l'alcool qui dissout seulement la cyclamine inaltérée et laisse intactes les matières organisées.

Ces substances contiennent une algue particulière qui a reçu le nom d'*Hygrocrocis cyclaminæ*.

La cyclamine exerce, comme le jus des tubercules de cyclamen, sur l'économie animale, une action toxique qui est presque neutralisée par le brôme.

Préparation. — Après avoir lavé extérieurement les tubercules de *Cyclamen europæum* et les avoir coupés ensuite en petits morceaux, on les introduit dans un flacon avec de l'alcool rectifié. On abandonne le tout pendant quarante-cinq jours dans un endroit qui soit à l'abri de la lumière et l'on retire au bout de ce temps l'alcool par décantation. Les mêmes tubercules sont écrasés ensuite dans un mortier et introduits dans le même flacon avec trois litres d'alcool, et, au bout d'un mois, l'alcool est retiré par expression. Le marc conserve encore une légère saveur âcre ; il est réduit en une pâte qui est introduite dans le même flacon avec 2 litres d'alcool. Après vingt jours de contact, l'alcool est retiré par expression. On réunit l'alcool de ces trois traitements, et, après l'avoir filtré, on en sépare la plus grande quantité par distillation au bain-marie. Le résidu obtenu ainsi est d'un aspect gélatineux : il est évaporé au bain-marie jusqu'à siccité, à l'abri de la lumière, dans une capsule de porcelaine, et épuisé ensuite à froid par l'alcool rectifié.

Les solutions alcooliques de ces traitements, réunies et filtrées, sont placées dans une capsule et abandonnées à l'évaporation spontanée. Il se dépose au bout de quarante jours, au fond de la capsule, une matière blanchâtre, amorphe, sous la forme de petites agglomérations. Cette matière est recueillie avec soin, lavée plusieurs fois avec de l'alcool froid, puis dissoute dans l'alcool bouillant. Cette solution alcoolique laisse déposer par le refroidissement la substance dissoute, toujours sous la forme de petites agglomérations amorphes : cette substance est le principe actif des tubercules de cyclamen, la cyclamine ; elle est desséchée, à l'abri de la lumière, dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique concentré. (M. de Luca.)

DAPHNINE. $C^{62}H^{34}O^{38} + 8HO$.

La daphnine est un corps cristallisable que Vauquelin a extrait de l'écorce du *Daphne alpina*, et que MM. Gmelin et Baer ont retrouvé dans celle du bois gentil (*Daphne mezereum*), appelée aussi *écorce de garou*. L'étude des propriétés de la daphnine a été reprise par Zwenger, qui nous en a fait connaître la véritable nature.

La daphnine se trouve en forte proportion dans le résidu provenant de la préparation de l'extrait éthéré du bois gentil qui est obtenu en épuisant l'extrait alcoolique de cette écorce par l'éther dans lequel la daphnine est insoluble.

Ce principe immédiat est soluble dans l'eau et dans l'alcool ; il est plus

soluble à chaud qu'à froid; il cristallise en beaux prismes triangulaires ou en aiguilles enchevêtrées. Les dissolutions chaudes possèdent une réaction acide.

Sa saveur est amère et astringente. A 100°, ses cristaux se ternissent; à une température plus élevée, ils laissent dégager une odeur rappelant la coumarine; ils se décomposent alors, émettent des vapeurs et, si l'on ne pousse pas plus loin l'action de la chaleur, ils laissent un résidu jaune, formant un précipité de la même couleur avec l'acétate de plomb et une coloration verte avec le sesquichlorure de fer.

La daphnine, portée à une température plus élevée, en vase clos, entre deux verres de montre par exemple, émet une odeur de caramel et abandonne un sublimé cristallin constituant un corps nouveau qui a été désigné sous le nom d'*ombelliférone*.

Les alcalis caustiques et carbonatés dissolvent la daphnine avec une coloration jaune qui passe au brun par l'exposition à l'air; l'acétate neutre de plomb ne précipite pas la daphnine, mais l'acétate de plomb tribasique forme un précipité jaune. L'oxyde de plomb enlève, par une ébullition prolongée, la daphnine à sa dissolution; le sesquichlorure de fer donne lieu à une coloration bleue qui disparaît par l'ébullition pour céder sa place à un précipité jaune foncé. Les dissolutions alcalines d'oxyde de cuivre ne sont que faiblement réduites par la daphnine; l'acide acétique dissout la daphnine à chaud et l'abandonne ensuite à l'état cristallin : l'acide azotique la dissout également à chaud et forme de l'acide oxalique.

Sous l'influence de la chaleur, la daphnine perd 8 équivalents d'eau, en sorte que la formule de la daphnine anhydre devient $C^{62}H^{64}O^{38}$.

La daphnine est un glucoside qui peut, sous certaines influences, se dédoubler en glucose et en un corps nouveau, la *daphnétine*.

(ZWENGER.)

PRÉPARATION. — Pour obtenir la daphnine, on traite par l'eau seule l'infusion alcoolique d'écorce de garou, et l'on ajoute à la liqueur de l'acétate de plomb qui y produit un précipité d'une belle liqueur jaune. La liqueur filtrée, séparée de l'excès de plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré, puis évaporée, laisse cristalliser la daphnine qui peut être purifiée par plusieurs cristallisations successives.

DAPHNÉTINE. $C^{38}H^{14}O^{18}$.

La daphnétine s'obtient en faisant bouillir avec de l'acide chlorhydrique concentré le résidu que l'on obtient dans la préparation de l'extrait éthéré d'écorce de garou : lorsque la résine est devenue cassante, on chauffe avec précaution de manière à chasser tout l'acide chlorhydrique; il reste alors un résidu charbonneux contenant la daphné-

tine qu'on extrait par l'eau, dans laquelle elle cristallise facilement; les cristaux sont purifiés au moyen des sels de plomb et de l'acide sulfhydrique.

La daphnétine se produit encore quand on soumet ce résidu à la distillation sèche : les cristaux qui se subliment, sont accompagnés d'*ombelliférone*.

La daphnétine est peu soluble dans l'éther, mais elle se dissout bien dans l'eau et dans l'alcool chaud. L'acide azotique la colore en rouge. Les alcalis lui font prendre une coloration jaune; elle réduit l'azotate d'argent ainsi que le tartrate cupro-potassique; elle verdit les sels neutres de sesquioxyde de fer; un excès de fer fait disparaître cette coloration.

OMBELLIFÉRONE. $C^{12}H^4O^4$.

L'ombelliférone n'est pas précipitée par l'acétate de plomb, elle peut donc être séparée sans peine de la daphnétine sa congénère; elle est très-soluble dans l'alcool, l'éther et l'eau chaude; elle cristallise en prismes rhomboïdaux; sa dissolution est dichroïque. Elle fond à 240°, se sublime sans résidu en émettant une odeur de coumarine.

L'ombelliférone est isomère avec le quinon. On a reconnu qu'elle est un produit de la distillation sèche des résines des Ombellifères, à l'exception toutefois de la gomme ammoniaque.

Elle peut être préparée en traitant ces mêmes résines par les acides concentrés. (ZWENGER.)

DATISCINE. $C^{42}H^{22}O^{24}$.

La datiscine est un glucoside doué de propriétés tinctoriales; Braconnot a reconnu le premier sa présence dans le *Datisca cannabina*.

La datiscine est incolore; elle est soluble dans l'alcool et se sépare quelquefois à l'état d'aiguilles soyeuses de sa dissolution dans l'alcool bouillant; elle est peu soluble dans l'eau froide; mais elle se dissout mieux dans l'eau chaude pour s'en séparer sous forme de lamelles lorsque le liquide se refroidit. L'éther la dissout également : la datiscine se dépose en beaux cristaux par l'évaporation spontanée de cette dissolution éthérée.

La datiscine entre en fusion à 180°; à une température plus élevée, elle brûle avec une odeur de caramel et en laissant un charbon volumineux.

La datiscine a une saveur amère; elle se dissout dans les liqueurs alcalines en les colorant en jaune : les acides décolorent ses dissolutions en déplaçant la datiscine. La dissolution aqueuse de datiscine est précipitée en jaune par l'acétate de plomb et par le bichlorure d'étain; les sels de cuivre la précipitent en vert, les sels de protoxyde de fer en brun.

L'acide sulfurique étendu décompose la datiscine avec l'aide de l'ébul-

lition, en donnant naissance à du glucose et à de la *datiscétine*, qui ressemble par son aspect à la datiscine, mais qui en diffère par ses propriétés.

Ce dédoublement peut être représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{42}H^{22}O^{24}}_{\text{Datiscine.}} = \underbrace{C^{30}H^{10}O^{12}}_{\text{Datiscétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}.$$

(M. Stenhouse.)

L'acide chlorhydrique dédouble aussi la datiscine en datiscétine et en glucose. Le dédoublement de la datiscine en datiscétine a même lieu partiellement par une simple ébullition d'une dissolution de datiscine pendant une durée de plusieurs heures.

La datiscine se dissout à froid dans la potasse sans subir aucune altération ; mais elle est décomposée par une ébullition prolongée avec une dissolution concentrée de potasse : la liqueur, traitée par un acide, donne un précipité de datiscétine.

Préparation. — La datiscine est préparée en épuisant par l'esprit de bois les racines bien divisées, concentrant la liqueur et ajoutant à cette dernière la moitié de son volume d'eau chaude, pour en précipiter une matière résineuse qui empêche la datiscine de cristalliser; le liquide surnageant abandonné à lui-même laisse déposer peu à peu une matière imparfaitement cristallisée qui ressemble un peu au sucre de raisin; elle est exprimée fortement dans du papier buvard, puis dissoute dans l'alcool; on ajoute à la dissolution un peu d'eau qui précipite la matière résineuse : après avoir réitéré ce traitement, on finit par obtenir le produit sensiblement pur.

DATISCÉTINE. $C^{30}H^{10}O^{12}$.

La datiscétine, qui résulte du dédoublement de la datiscine, est soluble en toutes proportions dans l'éther ; elle fond à une température supérieure à 180° et, lorsqu'on la chauffe avec précaution, elle se sublime en se décomposant partiellement ; elle se détruit à une haute température sans donner d'odeur de caramel ; elle se dissout dans les alcalis et donne ainsi des dissolutions qui sont précipitées par les acides.

Un mélange de dissolutions alcooliques d'acétate de plomb et de datiscétine donne un beau précipité jaune, facile à laver, dont la composition peut être représentée par la formule $C^{30}H^{8}O^{10},2PbO$.

L'acide azotique concentré convertit la datiscétine, ainsi que la datiscine, en acide picrique; l'acide azotique étendu les convertit en acide nitrosalicylique.

La potasse en fusion donne avec la datiscine et la datiscétine de l'acide salicylique et une résine dont on peut retirer de l'acide benzoïque par sublimation.

L'acide chromique, en réagissant sur la datiscine et la datiscétine, donne naissance à de l'acide salicyleux. (M. STENHOUSE.)

DIGITALINE.

La digitaline existe dans les feuilles (M. O. HENRY) et dans les graines (M. BUCHNER) de la digitale pourprée (*Digitalis purpurea*), dont elle est le principe actif. Elle a été aussi extraite d'une autre espèce de digitale, la digitale jaune (*Digitalis lutea*) (M. KOSMANN).

La digitaline peut être extraite et purifiée de la manière suivante :

On traite par l'eau et par déplacement la poudre de feuilles de digitale pourprée (*Digitalis purpurea*). On précipite le liquide par le sous-acétate de plomb, qui entraîne une grande quantité des corps étrangers à la digitaline. L'excès de plomb resté en solution dans le liquide est séparé par un mélange de carbonate et de phosphate de soude; la chaux est éliminée par l'oxalate d'ammoniaque. Le liquide filtré est traité par une solution de tannin. Après avoir recueilli le précipité sur un filtre, on y mêle de la litharge, destinée à absorber le tannin, et l'on porte à l'étuve.

Le produit, bien séché, est pulvérisé et traité par l'alcool à 90°, qui dissout la digitaline, et en même temps quelques autres principes. On distille, puis on dessèche le résidu. On traite ce résidu par de l'éther ramené au moyen d'un peu d'alcool ($\frac{1}{10}$ environ) à une densité de 0,780. Cet éther affaibli dissout non-seulement la *digitalose*, mais, en outre, une forte proportion de digitaline, et laisse insoluble une autre matière, le *digitalin*.

Les dissolutions éthérées sont réunies ensemble, puis distillées : le résidu, réduit en bouillie, est repris par l'alcool à 60°, bouillant, qui dissout la digitaline, n'enlève que de petites quantités de digitalose, et laisse un résidu composé surtout de cette dernière. La solution alcoolique, abandonnée à une douce évaporation, se trouble et laisse peu à peu former un dépôt pulvérulent de digitaline, qui ne tarde pas à se convertir en une masse résinoïde.

La digitaline ainsi purifiée se présente sous la forme d'écailles ou de masses jaune-paille tendre, s'écrasant avec facilité, et formant alors une poudre légèrement jaunâtre. Elle possède une amertume intense, une légère odeur aromatique d'une nature spéciale. Elle provoque de violents éternuments lorsqu'on la pulvérise ou lorsqu'on l'agite sans précaution, même en faible quantité. Sa pesanteur spécifique est plus grande que celle de l'eau.

La digitaline, exposée dans un tube à la chaleur d'un bain d'huile, se ramollit d'abord, puis entre en fusion à une température de 100° environ. A une température plus élevée, la digitaline se colore, s'altère peu à peu en perdant de son amertume, qui est remplacée par une saveur âpre et astringente.

La digitaline, projetée sur des charbons incandescents, répand des vapeurs ayant une odeur pénétrante désagréable.

L'eau dissout à peu près $\frac{1}{2000}$ de digitaline à froid, et $\frac{1}{1000}$ à chaud. L'alcool dissout la digitaline en forte proportion. L'éther n'en dissout qu'une faible quantité, $\frac{1}{1000}$ environ de son poids. L'esprit de bois et le chloroforme la dissolvent très-bien.

L'acide sulfurique concentré dissout la digitaline en prenant une coloration brunâtre qui vire bientôt au rouge pourpre. L'eau, ajoutée à la dissolution, en sépare au bout de quelque temps des flocons olivâtres abondants. L'acide phosphorique ne dissout pas la digitaline, mais prend au bout de deux ou trois jours une teinte légèrement verdâtre. L'acide azotique pur et concentré dissout la digitaline avec dégagement de vapeurs rutilantes, en lui communiquant une belle teinte jaune orangé qui passe ensuite au jaune doré et y persiste. La digitaline donne avec l'acide chlorhydrique concentré une solution trouble d'un beau vert-pré ou vert-ciguë intense. Une addition d'eau affaiblit la nuance sans la changer. (MM. Homolle et Quevenne.)

D'après des expériences récentes, la digitaline brute, précipitée par l'acide tannique et séparée au moyen de l'oxyde de plomb, serait un mélange de plusieurs substances particulières. L'éther pur enlève à cette digitaline brute une substance résineuse, d'une saveur fortement amère, qui a été désignée sous le nom de *digitalacrine :* lorsqu'on traite par l'eau la partie insoluble dans l'éther, il reste un résidu dont on peut retirer la digitaline pure de la manière suivante :

Ce résidu, qui est faiblement jaunâtre et qui est relativement soluble dans l'alcool, est traité à froid par une quantité d'alcool à 70 pour 100, suffisante pour que le mélange présente la consistance d'une bouillie liquide; on jette le tout sur un filtre et on laisse l'alcool couler goutte à goutte; le résidu est lavé avec de l'alcool de la même force jusqu'à ce que la liqueur passe incolore, le résidu qui se trouve encore sur le filtre est lavé avec de l'alcool bouillant d'une force de 80° à 85°. La digitaline se sépare sous la forme de grains ronds microscopiques; par le refroidissement de la liqueur filtrée; ces grains, desséchés à 100°, présentent une composition qui peut être représentée par la formule $C^{44}H^{38}O^{18}$. En faisant bouillir la digitaline avec de l'acide chlorhydrique étendu, il s'en sépare une substance qui réduit l'oxyde de cuivre de ses dissolutions alcalines. (M. Delffs.)

La dissolution aqueuse provenant de l'action de l'eau sur la partie insoluble dans l'éther, contient une substance complétement soluble dans l'alcool, précipitable par l'acide tannique, la *digitasoline*. La digitasoline, amorphe, d'un blanc jaunâtre, présente, lorsqu'elle a été desséchée complétement à l'étuve, une composition exprimée par la formule $C^{56}H^{48}O^{28}$. Si l'on chauffe sa dissolution aqueuse avec de l'acide sulfurique étendu, elle se trouble, et il se dissout une substance qui réduit l'oxyde de cuivre de ses dissolutions alcalines : le corps qui se sépare

laisse déposer, par l'évaporation de sa dissolution alcoolique préalablement décolorée par la digestion avec du sous-acétate de plomb, une substance affectant la forme de choux-fleurs, qui est partiellement soluble dans l'éther. La substance soluble dans l'éther est d'une couleur blanc jaunâtre et fond à 60° : elle a été désignée sous le nom de *digitalirétine*, et peut être représentée par la formule $C^{32}H^{26}O^{6}$. La partie insoluble dans l'éther est jaune, soluble dans l'alcool ; elle n'est pas modifiée par une température de 100°, et fond à une température plus élevée : elle a été nommée *paradigitalétine*, et peut être représentée par la formule $C^{44}H^{34}O^{14}$.

La digitaline, mise en suspension dans de l'eau à laquelle on a ajouté de l'acide sulfurique, est décomposée complétement par l'action prolongée de la chaleur ; il se sépare de la digitalirétine et de la paradigitalétine, et il reste en dissolution une substance qui réduit l'oxyde de cuivre de ses dissolutions alcalines. (M. Walz.)

En examinant ces réactions, M. Walz a pensé que le corps qu'il avait désigné d'abord sous le nom de *digitasoline;* $C^{56}H^{48}O^{28}$, et qui se transformait, par la séparation d'une certaine quantité de glucose, en *digitaline*, $C^{44}H^{38}O^{18}$, ou en *digitalirétine*, $C^{32}H^{26}O^{6}$, dont la production était accompagnée de celle d'une petite quantité de *paradigitalétine*, $C^{44}H^{34}O^{14}$, provenant d'une déshydratation partielle de la digitaline, serait bien mieux désignée sous le nom de *digitaline*, tandis que la substance qui avait été désignée jusqu'ici sous le nom de *digitaline*, et qui est représentée par la formule $C^{44}H^{38}O^{18}$, devrait être désignée sous le nom de *digitalétine*. La digitaline se dédouble donc sous l'influence des acides étendus en glucose et en substances nouvelles, et appartient par suite à la classe des substances désignées sous le nom de *glucosides*.

Son dédoublement peut être représenté par les équations suivantes :

$$\underbrace{C^{56}H^{48}O^{28}}_{\text{Digitaline.}} + 2HO = \underbrace{C^{44}H^{38}O^{18}}_{\text{Digitalétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} = \underbrace{C^{32}H^{26}O^{6}}_{\text{Digitalirétine.}} + \underbrace{2(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}.$$

(M. Walz.)

D'autre part, la digitalétine peut elle-même se dédoubler en digitalirétine et en glucose, ainsi que le représente l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{44}H^{38}O^{10}}_{\text{Digitalétine.}} = \underbrace{C^{32}H^{26}O^{6}}_{\text{Digitalirétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}.$$

Dans un mémoire plus récent, la composition de la digitaline est représentée par une formule légèrement différente, $C^{54}H^{45}O^{3}$, et son dédoublement par l'action des acides est représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{54}H^{45}O^{30}}_{\text{Digitaline.}} + 4HO = \underbrace{C^{30}H^{25}O^{10}}_{\text{Digitalirétine.}} + \underbrace{2(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}.$$

(M. Kosmann.)

La soude caustique dissout la digitaline avec l'aide de l'ébullition, et

forme ainsi un digitalinate de soude dont l'acide sulfurique et l'acide acétique séparent un acide particulier, l'*acide digitalinique*, qui ne se dédouble pas en glucose et en digitalirétine par l'ébullition avec la soude caustique, mais qui subit immédiatement ce dédoublement lorsqu'on sursature la liqueur par l'acide sulfurique et qu'on fait bouillir pendant un quart d'heure le mélange d'acide digitalinique, de sulfate de soude et d'acide sulfurique en excès. (M. KOSMANN.)

DIGITALIRÉTINE.

La digitalirétine se présente sous la forme de grains brillants presque insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, peu solubles à froid, mais solubles à chaud dans l'alcool à 90° : la dissolution présente une saveur amère, moins prononcée cependant que celle de la digitaline.

La digitalirétine rougit à peine le papier bleu de tournesol : elle ne se dissout pas dans une dissolution de potasse ou de soude caustique, ni dans l'ammoniaque. Sa solution alcoolique ne trouble que légèrement une solution alcoolique d'acétate neutre de plomb ; mais par l'évaporation lente, il se produit un précipité grenu de digitalirétate de plomb, tandis que la liqueur surnageante devient acide : si l'on ajoute quelques gouttes d'ammoniaque pour neutraliser l'acide, le précipité devient abondant et floconneux : il disparaît par l'ébullition et reparaît par le refroidissement avec son aspect primitif.

Une dissolution aqueuse d'acétate de plomb produit exactement les mêmes phénomènes.

Le sulfate de protoxyde de fer précipite la digitalirétine à l'état de digitalirétate de protoxyde de fer.

Lorsqu'on ajoute une dissolution de digitalirétine à une dissolution d'azotate d'argent additionnée du double de son volume d'alcool, il se forme d'abord un trouble, puis un précipité composé de petits prismes brillants de digitalirétate d'argent : ce précipité brunit au bout de quelque temps ; si l'on chauffe la liqueur, le précipité brunit immédiatement et devient floconneux ; l'argent est réduit et forme un anneau argenté dans le tube où se fait l'expérience.

Le sulfate de cuivre produit avec la digitalirétine un précipité d'un beau vert.

L'acétate de plomb forme immédiatement avec la digitalirétine un précipité miroitant, cristallin, de digitalirétate de plomb.

(M. KOSMANN.)

La composition de la digitalirétine a été représentée par les deux formules suivantes :

$C^{32}H^{26}O^{6}$.

(M. WALZ.)

$C^{30}H^{25}O^{10}$.

(M. KOSMANN.)

ESCULINE.

L'esculine a été trouvée dans l'écorce du marronnier d'Inde (*Æsculus hippocastanum*).

Cette substance est cristallisable, incolore, amère, inodore, peu soluble dans l'eau et l'alcool froids, plus soluble dans les mêmes liquides bouillants, et à peu près insoluble dans l'éther.

La dissolution aqueuse d'esculine paraît incolore par transmission et bleue par réflexion ; ce dichroïsme augmente sous l'influence des alcalis (M. TROMMSDORFF). Le chlore la colore en rouge. Cette dissolution précipite en blanc jaunâtre le sous-acétate de plomb, et réduit à l'état de protoxyde les sels de cuivre dissous dans la potasse. (M. ZWENGER.)

L'esculine, soumise en vase clos à l'action d'une chaleur graduellement croissante, fond à 160°, puis se décompose en donnant naissance à divers produits, parmi lesquels se trouve une substance cristallisable, l'*esculétine*.

Lorsqu'on brûle l'esculine au contact de l'air, elle répand la même odeur que le sucre.

Les acides chlorhydrique et sulfurique étendus convertissent l'esculine en glucose et en esculétine.

La même transformation s'opère sous l'influence de l'amygdaline (qui provient des amandes douces).

Pour obtenir l'esculine, il faut épuiser l'écorce du marronnier d'Inde par l'eau, précipiter l'extrait aqueux par l'acétate de plomb; recueillir le précipité sur un filtre, le laver, le mettre en suspension dans de l'eau bouillante ; faire passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur, et la filtrer pendant qu'elle est chaude. Elle dépose par le refroidissement des cristaux aciculaires d'esculine.

ESCULÉTINE.

Cette substance présente l'aspect d'aiguilles ou de paillettes brillantes, amères, peu solubles dans l'eau et l'alcool froids, plus solubles à chaud dans les mêmes dissolvants, et à peu près insolubles dans l'éther. La dissolution aqueuse d'esculétine est dichroïque : elle paraît jaunâtre par transmission et bleue par réflexion ; ce dichroïsme s'accroît sous l'influence d'une dissolution de carbonate d'ammoniaque. (M. ZWENGER.)

L'esculétine, chauffée graduellement, perd 6,64 pour 100 d'eau à 100°, fond au-dessus de 270°, et distille ensuite en s'altérant.

L'acide azotique bouillant convertit l'esculétine en acide oxalique. L'acide chlorhydrique la dissout sans l'altérer. L'acide sulfurique concentré et chaud la décompose.

Les alcalis dissolvent l'esculétine en prenant une teinte d'un beau jaune d'or; la dissolution d'esculétine dans l'ammoniaque bouillante laisse

cristalliser par le refroidissement un corps jaune (*esculétate d'ammoniaque*), qui se décompose rapidement au contact de l'air.

L'esculétine colore en vert foncé les sels de fer au maximum. Elle réduit à l'ébullition l'azotate d'argent, les sels de cuivre dissous dans la potasse, et forme dans les dissolutions d'acétate de plomb un précipité gélatineux de couleur jaune (*esculétate de plomb*), qui, séché à 100°, renferme :

Carbone	28,71
Hydrogène	1,19
Oxyde de plomb	57,66

(MM. Rochleder et Schwartz.)

On obtient l'esculétine :

1° En abandonnant à elle-même, dans un endroit chaud, une dissolution d'esculine saturée à froid et additionnée d'émulsine (retirée des amandes douces). Le mélange se trouble, perd son amertume et dépose de petits cristaux d'esculétine.

2° En faisant bouillir pendant quelque temps de l'acide chlorhydrique dans lequel on a ajouté de l'esculine. La liqueur se prend par le refroidissement en une masse cristalline qu'on dissout à chaud dans l'alcool, après l'avoir lavée à l'eau froide. La dissolution alcoolique étant ensuite précipitée par l'acétate de plomb, donne de l'esculétate de plomb qu'il suffit de traiter par l'acide sulfhydrique pour mettre l'esculétine en liberté. (M. Zwenger.)

FRAXINE. $C^{54}H^{30}O^{34}$.

La fraxine a été découverte dans l'écorce du *Fraxinus excelsior* (M. de Salm-Horstmar) ; sa présence a été reconnue plus tard dans l'écorce du *Fraxinus ornus* (M. Dufour) et dans l'écorce des différentes espèces d'*Æsculus* et de *Pavia* (MM. Stokes, Rochleder).

La fraxine se présente sous la forme d'aiguilles fasciculées, d'un blanc jaunâtre ; elle possède une saveur d'abord amère, puis astringente ; elle n'a pas d'odeur ; elle est peu soluble dans l'eau froide, mais elle se dissout bien dans l'eau chaude. La dissolution chaude présente une coloration jaune lorsqu'elle est concentrée et possède une réaction acide ; lorsqu'elle est étendue, la dissolution de fraxine présente à la lumière du jour, surtout en présence d'une trace d'alcali, une fluorescence bleue qui disparaît par l'action des acides. Les alcalis font prendre à la dissolution de fraxine une coloration jaune de soufre ; les cristaux de fraxine se colorent même en jaune lorsqu'on les fait séjourner dans une atmosphère qui contient de l'ammoniaque. Le sesquichlorure de fer colore en vert la dissolution de fraxine et y détermine un précipité de couleur jaune-citron. Une dissolution ammoniacale d'acétate de plomb produit dans la dissolution de fraxine un précipité de couleur jaunâtre. La fraxine

est peu soluble dans l'alcool froid, assez soluble dans l'alcool chaud, et fournit ainsi des dissolutions qui sont également douées de fluorescence. Le charbon animal sépare complétement de ces dissolutions la fraxine qu'elles contiennent; l'éther ne possède pas la même propriété.

La fraxine fond à une température peu élevée et s'épaissit en une masse amorphe. La fraxine se décompose par l'action d'une chaleur intense en laissant sublimer une substance cristalline, soluble dans l'eau, dont la dissolution aqueuse devient jaune par une addition d'ammoniaque et présente la fluorescence.

La composition de la fraxine peut être représentée par la formule $C^{54}H^{30}O^{4}$.

La fraxine, mise en digestion avec l'acide sulfurique étendu, se dédouble en glucose et en une nouvelle substance cristallisée, la *fraxétine*. (M. DE SALM-HORSTMAR.)

La fraxine, traitée à chaud par l'acide chlorhydrique, subit le même dédoublement. (M. ROCHLEDER.)

Ce dédoublement peut être représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{54}H^{30}O^{34}}_{\text{Fraxine.}} + 6HO = \underbrace{C^{30}H^{12}O^{16}}_{\text{Fraxétine.}} + 2\underbrace{(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}.$$

(M. KAWALIER.)

PRÉPARATION. — La fraxine s'obtient en précipitant par l'acétate neutre de plomb la décoction de l'écorce de *Fraxinus excelsior* qui a été détachée de l'arbre à l'époque de la floraison : la liqueur filtrée est précipitée par l'acétate basique de plomb, et le précipité, mis en suspension dans l'eau, est décomposé par l'hydrogène sulfuré; le liquide filtré, qui est très-fluorescent, contient de la fraxine et du tannin. Il est évaporé dans le vide jusqu'à siccité; le résidu est repris par une petite quantité d'eau et la dissolution est filtrée rapidement. Le liquide limpide a cessé d'être dichroïque : en effet, le principe fluorescent est resté sur le filtre et peut alors facilement être obtenu cristallisé.

FRAXÉTINE. $C^{30}H^{12}O^{16}$.

La fraxétine se sépare rapidement lorsqu'on fait digérer la fraxine avec l'acide sulfurique étendu. La fraxétine se dépose alors sous la forme d'aiguilles incolores ou de cristaux groupés en dendrites; elle se sépare de sa dissolution en tables rectangulaires rhomboïdales ou en prismes à six pans.

La fraxétine présente une saveur légèrement astringente ; elle est inodore; elle se dissout dans environ 10 000 fois son poids d'eau froide et 300 fois son poids d'eau bouillante, et fournit ainsi une dissolution qui présente à chaud une réaction acide; elle est un peu plus soluble dans l'alcool que dans l'eau, peu soluble dans l'éther.

La fraxétine fond à la température de fusion de l'étain sans prendre une coloration brune, et s'épaissit en une masse cristalline.

La composition de la fraxétine peut être représentée par la formule $C^{30}H^{12}O^{16}$. (MM. Rochleder, Kawalier.)

La fraxétine se dissout dans l'acide sulfurique concentré en lui faisant prendre une coloration jaune vif, et se sépare de nouveau de cette dissolution à l'état cristallin lorsque, après l'avoir étendue d'eau, on y ajoute avec précaution de l'ammoniaque. La fraxétine se dissout également dans l'acide chlorhydrique sans se modifier : lorsqu'on projette de la fraxétine dans l'acide azotique, cet acide se colore successivement en violet foncé, en rouge grenat, en rose rouge, en jaune, et devient finalement incolore. La dissolution aqueuse de fraxétine est colorée en jaune par l'ammoniaque et par les carbonates alcalins : la baryte, la strontiane et la chaux, à l'état solide, la colorent également ; les deux premières se recouvrent en même temps d'un enduit qui est d'abord rouge, mais devient ensuite vert noirâtre, tandis que le dépôt qui se forme sur la chaux est d'abord rouge orangé et devient ensuite brunâtre. Les carbonates terreux colorent la dissolution de fraxétine en jaune et déterminent la production d'un précipité de couleur verte, fluorescent, insoluble dans l'eau pure. Les acétates de baryte et de strontiane colorent la dissolution en jaune, et il reste après l'évaporation, avec les cristaux, un résidu vert : l'azotate d'argent détermine dans la dissolution la production d'un nuage noirâtre, et le sesquichlorure de fer une coloration bleu verdâtre : le carbonate de plomb se colore en jaune-citron. La dissolution de fraxétine dans le sulfite d'ammoniaque est colorée seulement en jaune par l'ammoniaque ; elle se comporte donc différemment de celle d'esculine.

GAÏACINE.

Des recherches récentes tendent à faire admettre que la résine de gaïac, purifiée et séparée de tous les corps qui l'accompagnent, est un glucoside qui a été désigné sous le nom de *gaïacine*, et qui se dédouble en glucose et en gaïarétine lorsqu'on la chauffe pendant quelque temps avec de l'acide sulfurique étendu. (M. Kosmann.)

GLOBULARINE. $C^{60}H^{44}O^{28}$.

Les feuilles du *Globularia alypum* contiennent, entre autres substances particulières, une substance amère, la *globularine ;* un acide tannique, l'*acide globularitannique ;* une matière colorante jaune, et une résine très-abondante, d'une saveur très-agréable, la *globularésine*.

La globularine, dont la composition peut être représentée par la formule $C^{60}H^{44}O^{28}$, perd de l'eau par l'action de l'acide sulfurique étendu, et se décompose en glucose, $C^{12}H^{12}O^{12}$, et en *globularétine*, $C^{20}H^{14}O^{6}$, blanche, pulvérulente, s'agrégeant par l'action de la chaleur en une

masse résineuse, et en *paraglobularétine*, $C^{24}H^{16}O^{8}$, pulvérulente, légèrement colorée, insoluble dans l'éther, se séparant, sans être modifiée, par l'addition de l'eau à sa dissolution alcoolique. (M. Walz.)

GLYCYRRHIZINE. $C^{48}H^{36}O^{16}$.

La glycyrrhizine est une poudre jaune, semblable au tannin et d'une saveur qui est à la fois douce et amère ; elle est fusible et très-combustible ; elle laisse un résidu de 0,203 pour 100 de cendres. La glycyrrhizine est peu soluble dans l'eau froide; elle se dissout aisément dans l'eau chaude, qu'elle colore en jaune et qui se trouble d'ailleurs par le refroidissement. Elle est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther : l'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant en rouge. L'eau décompose cette dissolution et en sépare des flocons bruns.

Lorsqu'on fait bouillir la glycyrrhizine avec des acides étendus, elle se dédouble en *glycyrrhétine* et en glucose : ce dédoublement n'est produit ni par l'émulsine ni par les ferments.

Les alcalis dissolvent la glycyrrhizine avec une coloration jaune. L'acide azotique la transforme en un acide nitré, probablement l'acide oxypicrique.

Le peroxyde de plomb, l'acide chromique et l'acide sulfurique la désorganisent avec énergie.

Les dissolutions aqueuses de la glycyrrhizine sont précipitées par le chlorure de baryum, le sulfate de magnésie et le cuivre, l'acétate de plomb tribasique, le sesquichlorure de fer, l'acétate neutre de plomb, le chlorure de calcium; les sels d'argent bornent leur action à un léger trouble.

Ces précipités sont des combinaisons peu définies, ordinairement basiques.

Préparation. — Pour préparer la glycyrrhizine, on épuise la racine par l'eau; on fait bouillir, ce qui amène la précipitation des matières azotées; puis on verse dans le liquide clair de l'acide sulfurique faible tant qu'il se précipite quelque chose. Ce précipité, qui est jaune et floconneux, se transforme, dans l'espace d'un petit nombre d'heures, en une masse visqueuse, brune, qui est lavée jusqu'à séparation complète de l'acide sulfurique : on la fait dissoudre dans l'alcool et l'on évapore au bain-marie, ce qui donne une masse brune, brillante, qui est reprise par l'alcool à 0,82 pour 100; l'éther ajouté peu à peu détermine la séparation d'une masse résineuse, brune, devenant noire ensuite. Le liquide surnageant jaunit en s'éclaircissant : on l'évapore au bain-marie; on fait dissoudre dans l'alcool et l'on précipite de nouveau par l'éther; après cette nouvelle précipitation, le liquide est devenu d'un brun-jaune : il contient la glycyrrhizine pure qui est séparée par évaporation au bain-marie.

Pour préparer la glycyrrhizine, on doit employer la réglisse de Russie, celle d'Espagne donnant un produit fortement coloré et difficile à purifier. (M. Gorup-Besanez.)

GLYCYRRHÉTINE.

La glycyrrhétine possède une saveur dont l'amertume ne se développe que peu à peu. Les acides concentrés la dissolvent en se colorant en rouge. Elle est incristallisable.

GRATIOLINE. $C^{40}H^{34}O^{14}$.

La gratioline est cristallisable ; elle est soluble dans l'eau chaude. Bouillie avec de l'acide sulfurique étendu, elle se transforme en glucose, en une matière résineuse, la *gratiolarétine*, et en un précipité cristallin, la *gratiolétine :*

$$\underset{\text{Gratioline.}}{2C^{40}H^{34}O^{14}} = \underset{\text{Glucose.}}{C^{12}H^{12}O^{12}} + \underset{\text{Gratiolarétine.}}{C^{34}H^{25}O^{6}} + \underset{\text{Gratiolétine.}}{C^{38}H^{28}O^{10}} + 2HO.$$

La gratiolétine est une poudre blanche, formée de prismes rectangulaires, microscopiques, insolubles dans l'eau et dans l'éther.

Préparation. — Pour préparer la gratioline, on précipite par l'acétate de plomb basique la décoction aqueuse de la gratiole officinale ; on filtre, on traite le liquide par l'hydrogène sulfuré afin d'éliminer l'oxyde de plomb dissous, puis on précipite par le tannin. Le précipité bien lavé, séché, est épuisé par l'alcool ; la dissolution, agitée avec de l'hydrate de plomb, lui cède le tannin.

On agite avec du noir animal, on évapore à siccité et l'on traite le résidu par l'éther qui enlève les impuretés. Le résidu est lavé à l'eau, puis dissous dans l'alcool, dans lequel on obtient, par évaporation, la gratioline sous la forme d'une poudre cristalline.

GRATIOSOLINE. $C^{46}H^{42}O^{25}$.

La gratioline est parfois souillée de *gratiosoline* et d'une résine brune, la *gratiolacrine*. La gratiosoline se trouve dans le liquide obtenu en traitant par l'eau froide la dissolution alcoolique impure ; il ne se précipite que de la gratioline qui est séparée par filtration. On se débarrasse de la résine au moyen d'une dissolution alcoolique d'acétate de plomb.

La gratiosoline se présente sous la forme d'une poudre jaune, inaltérable à l'air. En présence des alcalis et des acides, elle se dédouble promptement en glucose et en gratiosolétine, $C^{40}H^{34}O^{17}$. Cette dernière est insoluble dans l'éther. Bouillie pendant quelque temps avec l'acide

sulfurique étendu, elle se transforme en deux composés particuliers peu définis, dont l'un est insoluble dans l'éther : le premier a reçu le nom de *gratiosolérétine* et le second, qui diffère du premier par 2 équivalents d'eau, d'*hydrogratiosolérétine*. (M. WALZ.)

ONONINE. $C^{62}H^{34}O^{27}$.

L'ononine est une substance cristallisable que l'on a rencontrée dans la racine de bugrane (*Ononis spinosa*). Elle est fusible, peu soluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool. L'acide azotique la convertit en acide oxalique ; l'acide sulfurique la dissout en prenant une teinte jaune qui passe bientôt au rouge-cerise.

L'ononine, mise en présence de l'eau de baryte, donne de l'acide formique et une substance nouvelle qui a reçu le nom d'*onospine* : l'eau intervient seule dans la réaction.

$$\underbrace{C^{62}H^{34}O^{27}}_{\text{Ononine.}} + 2HO = \underbrace{C^{60}H^{34}O^{25}}_{\text{Onospine.}} + \underbrace{C^{2}HO^{3},HO}_{\text{Acide formique.}}.$$

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique étendu et bouillant, l'ononine se transforme en glucose et en un corps particulier nommé *formonétine*.

$$\underbrace{C^{62}H^{34}O^{27}}_{\text{Ononine.}} = \underbrace{C^{50}H^{20}O^{13}}_{\text{Formonétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}}.$$

Pour obtenir l'ononine, on précipite par l'acétate de plomb l'extrait aqueux de la racine de bugrane. Il se forme un précipité blanc qui renferme l'ononine. Ce précipité, mis en suspension dans l'eau, est décomposé par l'acide sulfhydrique : l'ononine le dépose avec le sulfure de plomb. On la sépare alors de ce sulfure au moyen de l'alcool, puis on la purifie par cristallisation.

ONOSPINE. $C^{60}H^{34}O^{25}$.

L'onospine est blanche, cristalline, fusible à 162°, très-soluble dans l'eau et l'alcool bouillants.

L'acide sulfurique la dissout en se colorant en jaune ; la liqueur devient d'un beau rouge quand on l'additionne d'une petite quantité de peroxyde de manganèse.

L'acide sulfurique étendu la transforme en glucose et en un corps nouveau qui a reçu le nom d'*ononétine*.

$$\underbrace{C^{60}H^{34}O^{25}}_{\text{Onospine.}} + 2HO = \underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{48}H^{22}O^{13}}_{\text{Ononétine.}}.$$

L'acide chlorhydrique opère le même dédoublement.

Les alcalis dissolvent facilement l'onospine ; la dissolution ammoniacale la dépose en cristaux, par l'évaporation au contact de l'air.

L'onospine réduit les sels de cuivre dissous dans la potasse.

ONONÉTINE. $C^{48}H^{22}O^{13}$.

L'ononétine forme des aiguilles brillantes, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool et dans les alcalis ; la dissolution ammoniacale d'ononétine prend une teinte verte au contact de l'air.

L'acide sulfurique dissout facilement l'ononétine, la liqueur se colore en rouge par l'addition du peroxyde de manganèse.

FORMONÉTINE. $C^{50}H^{20}O^{13}$.

Le nom de *formonétine* vient de ce que cette substance peut être considérée comme de l'ononétine unie aux éléments de l'acide formique.

La formonétine est cristallisable, soluble dans l'alcool bouillant; les alcalis la dédoublent en acide formique et en ononétine.

$$\underbrace{C^{50}H^{20}O^{13}}_{\text{Formonétine.}} + 4HO = \underbrace{C^{48}H^{22}O^{13}}_{\text{Ononétine.}} + \underbrace{C^{2}HO^{3},HO.}_{\text{Acide formique.}}$$

En se précipitant pendant la réaction de l'acide chlorhydrique sur l'ononine, la formonétine entraîne avec elle une partie de cette substance, du glucose, et une petite quantité d'acide chlorhydrique. Pour la purifier, il faut la dissoudre dans l'ammoniaque, ajouter un faible excès d'acide chlorhydrique dans la liqueur, comprimer dans du papier le précipité qui se forme, et le faire cristalliser ensuite dans l'alcool.

(M. Reinsch.)

PARIDINE. $C^{64}H^{56}O^{38}$.

La paridine s'extrait du *Paris quadrifolia*. (M. Walz.)

Elle est cristalline, incolore, très-peu soluble dans l'eau et dans l'alcool concentré, plus soluble dans l'alcool étendu. Elle se colore en rouge au contact de l'acide azotique et de l'acide sulfurique. La potasse la décompose avec l'aide de l'ébullition.

Lorsqu'on fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique la dissolution de paridine dans l'alcool étendu, la paridine se décompose en sucre et en *paridol*, d'aspect résinoïde.

Ce dédoublement peut être représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{64}H^{56}O^{28}}_{\text{Paridine.}} + 2HO = \underbrace{C^{54}H^{46}O^{18}}_{\text{Paridol.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}.}_{\text{Glucose.}}$$

Préparation. — La paridine peut être retirée du *Paris quadrifolia* par la méthode suivante. Toute la plante, mais surtout la racine, est traitée

à deux reprises à chaud par de l'eau à laquelle on a ajouté 2 pour 100 d'acide acétique ; le résidu fortement exprimé est complétement épuisé par de l'alcool aussi concentré que possible ; l'extrait alcoolique est décoloré le mieux possible au moyen du charbon animal ; la plus grande partie de l'alcool est séparée par le refroidissement. Le résidu, qui s'épaissit en gelée par le refroidissement, est chauffé légèrement au bain-marie et laisse bientôt séparer des cristaux de paridine.

(M. Walz.)

PARISTYPHNINE: $C^{76}H^{64}O^{36}$.

Le *Paris quadrifolia* contient, outre la paridine, une substance amère, la *paristyphnine*, qui peut être extraite des eaux mères de la paridine en la précipitant par l'acide tannique, en séparant au moyen de l'oxyde de plomb l'acide tannique de la combinaison d'acide tannique et de paristyphnine qui s'est précipitée sous forme floconneuse et qui s'est agrégée en une masse résinoïde, et en purifiant la substance amère de tout mélange de paridine par une nouvelle dissolution dans l'eau et une concentration qui détermine la séparation de la paridine à l'état cristallin.

La paristyphnine est amorphe. Sa composition peut être représentée par la formule $C^{76}H^{64}O^{36}$.

La paristyphnine, soumise à l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu, absorbe de l'eau, puis se dédouble en sucre et en paridine.

Ce dédoublement peut être représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{76}H^{64}O^{36}}_{\text{Paristyphnine.}} + 4HO = \underbrace{C^{64}H^{56}O^{28}}_{\text{Paridine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

(M. Walz.)

PHILLYRINE. $C^{54}H^{34}O^{22} + 3HO$.

La phillyrine est un principe immédiat que l'on doit ranger au nombre des glucosides, et que l'on a trouvé dans l'écorce du *Phillyrea media* et du *Phillyrea latifolia*. Elle a été découverte par Carboncelli et soumise à un examen plus approfondi par MM. Bertagnini et de Luca.

La phillyrine pure possède une saveur amère à peine sensible ; sa couleur est d'un blanc de neige pur ; elle est très-légère et sans aucune odeur. Elle est à peine soluble dans l'eau froide ; mais, au contraire, elle se dissout abondamment dans l'eau bouillante qui, par le refroidissement, la laisse déposer à l'état cristallin : une partie de phillyrine a besoin d'environ 1300 parties d'eau pour s'y dissoudre à la température de 9°. Elle se dissout plus facilement dans l'alcool, et sa solubilité dans ce liquide est plus grande à chaud qu'à froid : à la même température de 9°, 40 parties d'alcool dissolvent 1 partie de phillyrine. La phillyrine n'est pas soluble dans l'éther.

La phillyrine contient de l'eau qu'elle peut perdre non-seulement à

une température inférieure à 100°, mais aussi à la température ordinaire, lorsqu'on la place à côté de l'acide sulfurique concentré dans une atmosphère limitée d'air, ou bien lorsqu'on fait passer sur cette substance un courant d'air bien desséché. La phillyrine cristallisée contient 3 équivalents d'eau, et peut être représentée par la formule $C^{54}H^{34}O^{22}+3HO$: la phillyrine perd ses trois équivalents d'eau par la dessiccation, et sa formule devient $C^{54}H^{34}O^{22}$.

La phillyrine ne s'altère pas par l'action modérée de la chaleur, mais elle fond vers 160°, et produit un liquide mobile, transparent et incolore ; vers 200°, la masse se colore d'une faible teinte rougeâtre : cette coloration augmente en élevant la température, et le produit commence à se décomposer à 250° en dégageant des gaz inflammables et des vapeurs empyreumatiques, et en laissant, vers 280°, comme résidu, un charbon volumineux, léger et difficile à brûler. La phillyrine fondue se fendille par le refroidissement sans perdre de sa transparence en cet état; elle n'est pas apte à absorber facilement l'humidité de l'air.

La phillyrine se dissout complétement à froid dans l'acide sulfurique concentré, en développant une coloration rouge violacé. Cette solution se décolore au contact de l'humidité après un temps plus ou moins prolongé, et laisse déposer une matière brune : on trouve du glucose dans la solution. L'acide azotique attaque la phillyrine, et donne naissance, suivant la concentration de l'acide, à différents produits cristallisables et à de l'acide oxalique. Le chlore et le brôme transforment la phillyrine en dérivés chlorés et bromés qui cristallisent facilement.

L'action du chlore, du brôme et de l'acide azotique sur la phillyrine, donne naissance aux dérivés suivants :

Dichlorophillyrine	$C^{54}H^{32}Cl^2O^{22}$.
Dibromophillyrine	$C^{54}H^{32}Br^2O^{22}$.
Nitrophillyrine	$C^{54}H^{33}(AzO^4)O^{22}$.
Dinitrophillyrine	$C^{54}H^{32}(AzO^4)^2O^{22}$.
Chloronitrophillyrine	$C^{54}H^{32}Cl(AzO^4)O^{22}$.
Bromonitrophillyrine	$C^{54}H^{32}Br(AzO^4)O^{22}$.

La phillyrine doit être rangée au nombre des glucosides, car elle ne réduit pas les sels de cuivre et ne fermente pas par l'action de la levûre de bière ; mais elle peut acquérir ces propriétés, c'est-à-dire fournir du glucose, lorsqu'on la traite au bain-marie par les acides étendus. Elle se dédouble en glucose et en phillygénine, non-seulement par l'action des acides, mais encore lorsqu'on la met dans les conditions de la fermentation lactique. Ce dédoublement n'est pas opéré par la synaptase. Par l'effet de ce dédoublement, 1 équivalent de phillyrine, en s'appropriant 2 équivalents d'eau, donne naissance à 1 équivalent de phillygénine et à 1 équivalent de glucose, ce qui résulte de l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{54}H^{34}O^{22}}_{\text{Phillyrine.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{44}H^{24}O^{12}}_{\text{Phillygénine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}.$$

Cette réaction est analogue à celle de la salicine, qui se dédouble en saligénine et en glucose :

$$\underbrace{C^{26}H^{18}O^{14}}_{\text{Salicine.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Saligénine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}.$$

La comparaison de la formule de la phillygénine avec celle de la saligénine, montre en outre, que la première est polymère de l'autre, et que les deux substances ont la même composition centésimale :

$$\underbrace{C^{42}H^{24}O^{12}}_{\text{Phillygénine.}} = 3\underbrace{(C^{14}H^{8}O^{4})}_{\text{Saligénine.}}.$$

PRÉPARATION. — La phillyrine est obtenue en traitant à chaud la décoction de l'écorce de *Phillyrea* par la chaux éteinte ou par l'oxyde de plomb en poudre très-fine, et en évaporant la liqueur filtrée : cette liqueur, abandonnée à elle-même pendant quelques jours, laisse déposer de la phillyrine cristallisée qui peut être purifiée par de nouvelles cristallisations dans l'eau et dans l'alcool. Les eaux mères qui ne fournissent plus de phillyrine par la concentration et par le temps, contiennent de la mannite qui peut être facilement obtenue par les procédés ordinaires. (CARBONCELLI, MM. BERTAGNINI et DE LUCA.)

PHILLYGÉNINE. $C^{42}H^{24}O^{12}$.

La phillygénine est d'un blanc nacré et cristallise facilement. Elle est presque insoluble dans l'eau ; elle se dissout dans l'alcool à froid, mais moins facilement que la phillyrine ; l'éther la dissout très-bien et la laisse déposer à l'état cristallin. Elle est fusible sans altération sensible ; l'acide sulfurique la colore en rouge amarante ; elle est soluble dans la potasse et dans l'ammoniaque en solution ; l'acide azotique l'attaque vivement.

L'action du chlore, du brôme et de l'acide azotique sur la phillygénine, donne les composés suivants :

Dichlorophillygénine	$C^{42}H^{22}Cl^{2}O^{12}$.
Dibromophillygénine	$C^{42}H^{22}Br^{2}O^{12}$.
Nitrophillygénine	$C^{42}H^{23}(AzO^{4})O^{12}$.
Dinitrophillygénine	$C^{42}H^{22}(Az^{2}O^{8})2O^{12}$.
Chloronitrophillygénine	$C^{42}H^{22}Cl(AzO^{4})O^{12}$.
Bromonitrophillygénine	$C^{42}H^{22}Br(AzO^{4})O^{12}$.

PRÉPARATION. — La phillygénine pure est préparée en plaçant la phillyrine dans les conditions de la fermentation lactique, ou bien en traitant à chaud la solution alcoolique de phillyrine par les acides faibles. (MM. BERTAGNINI et DE LUCA.)

PHLORIDZINE. $C^{42}H^{24}O^{20}$.

La phloridzine a été découverte par MM. de Konink et Stas, dans l'écorce fraîche du pommier. Cette substance existe dans les écorces de poirier, de cerisier et de pommier.

PROPRIÉTÉS. — La phloridzine cristallise en aiguilles longues et soyeuses, d'une saveur légèrement amère; elle est peu soluble dans l'eau froide, mais soluble en toutes proportions dans l'eau bouillante. L'alcool et l'esprit de bois la dissolvent très-facilement; elle est presque insoluble dans l'éther.

La phloridzine se déshydrate à 100°, fond vers 109°, et se décompose vers 200°, en donnant naissance à une matière rouge, la *rufine*. La rufine est friable, très-soluble dans l'alcool et à peu près insoluble dans l'éther. Elle s'altère par un contact prolongé avec l'eau bouillante, et forme avec l'acide sulfurique concentré une combinaison de couleur rouge.

Les acides étendus dédoublent la phloridzine en glucose et en une nouvelle substance que l'on nomme *phlorétine* :

$$\underbrace{C^{42}H^{24}O^{20}}_{\text{Phloridzine.}} + 2HO = \underbrace{C^{30}H^{14}O^{10}}_{\text{Phlorétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

Sous l'influence de l'acide azotique concentré, la phloridzine se transforme en acide oxalique et *phlorétine nitrée* $C^{24}H^{11}(AzO^4)O^8$.

La phloridzine se combine avec la chaux et la baryte. Sa dissolution aqueuse précipite le sous-acétate de plomb.

Lorsqu'on maintient la phloridzine en fusion dans un courant de gaz ammoniac, elle absorbe 12 pour 100 en poids de ce gaz. Le composé ammoniacal ainsi obtenu se conserve facilement à l'abri de l'air; mais, par l'action de l'oxygène, il devient successivement jaune, rouge, et finit par former un composé ammoniacal bleu, nommé *phloridzéate d'ammoniaque* (M. STAS). Le phloridzéate d'ammoniaque se produit dans les mêmes circonstances que l'orcéine; ses reflets sont cuivreux et métalliques comme ceux du bleu de Prusse ou de l'indigo. Il est très-soluble dans l'eau et lui communique une teinte bleue très-riche; il est insoluble dans l'alcool, l'esprit de bois et l'éther. La dissolution du phloridzéate d'ammoniaque précipite les sels de fer, de zinc, de plomb et d'argent. Tous les agents de réduction, l'hydrogène, l'acide sulfhydrique, décolorent la dissolution du phloridzéate d'ammoniaque; la liqueur reprend sa couleur bleue sous l'influence de l'oxygène. En traitant le phloridzéate d'ammoniaque par un acide, on obtient un corps brun rougeâtre que l'on considère comme de la *phloridzéine*. Cette dernière substance peut être représentée dans sa composition par de la phloridzine qui aurait absorbé de l'oxygène et de l'ammoniaque.

La phloridzéine est incristallisable, amère, soluble dans l'eau bouillante, à peu près insoluble dans l'alcool, l'éther et l'esprit de bois. Elle se décompose facilement sous l'influence de la chaleur, et se transforme en une matière brune lorsqu'on la traite par la potasse ou par la soude.

PRÉPARATION. — On obtient la phloridzine en traitant l'écorce de pommier par de l'alcool faible. L'extrait alcoolique, décoloré par le charbon animal et suffisamment concentré, laisse cristalliser la phloridzine par le refroidissement.

PHLORÉTINE. $C^{30}H^{14}O^{10}$.

La phlorétine est cristallisable, d'une saveur sucrée, peu soluble dans l'éther et soluble en toutes proportions dans l'alcool, dans l'esprit de bois, dans l'acide acétique bouillant. Elle fond à 150° et se décompose ensuite. Elle se combine avec l'ammoniaque comme la phloridzine. Elle s'unit à l'oxyde de plomb et produit un composé défini.

La phlorétine se décompose sous l'influence des alcalis en un acide particulier et en une substance neutre et sucrée, la *phloroglucine*.

L'acide azotique convertit la phlorétine en un dérivé nitré, la *phlorétine nitrée*.

La phlorétine absorbe le chlore et le brôme, et fournit ainsi des produits de substitution chlorés et bromés cristallisables; parmi ces composés, la *phlorétine quadribromée*, seule a été bien étudiée. Un excès de brôme décompose la phlorétine et donne naissance à différents dérivés bromés de la phloroglucine.

Pour obtenir la phlorétine, il suffit de dissoudre à froid la phloridzine dans un acide étendu et de chauffer la liqueur à 70° : la phlorétine se dépose à l'état cristallin.

PHLORÉTINE QUADRIBROMÉE. $C^{30}H^{10}Br^4O^{10}$.

La phlorétine quadribromée forme de petits cristaux aiguillés, de couleur jaune pâle: ces cristaux ne contiennent pas d'eau de cristallisation: ils fondent entre 205° et 210°, prennent une coloration rouge foncé et se décomposent avec effervescence.

La phlorétine quadribromée est insoluble dans l'eau bouillante, légèrement soluble dans l'alcool bouillant, assez soluble dans l'éther; la dissolution éthérée de phlorétine quadribromée, décolorée par le charbon animal, laisse déposer des cristaux incolores qui prennent de nouveau une coloration jaune au bout de quelque temps; la soude et l'ammoniaque dissolvent la phlorétine quadribromée en se colorant en jaune; la dissolution ammoniacale se colore en brun au bout de quelque temps. L'eau de chaux colore en violet la phlorétine quadribromée en la transformant en une substance amorphe de la même couleur.

La phlorétine quadribromée s'obtient par l'action du brome sur la phlorétine. La phlorétine, réduite en poudre, délayée dans l'éther et placée dans un mélange réfrigérant, s'empare du brôme qui est ajouté goutte à goutte et produit un léger dégagement de chaleur. Lorsque l'absorption cesse d'avoir lieu, il reste un mélange de phloridzine tribromée et de phloridzine quadribromée; on peut retirer de ce mélange la phlorétine quadribromée en le faisant bouillir avec une grande quantité d'eau, en traitant le résidu par l'alcool bouillant et en mélangeant la dissolution avec un volume égal d'eau bouillante. Les cristaux ainsi obtenus peuvent être purifiés par des ébullitions successives avec l'alcool étendu et l'alcool bouillant. (MM. Schmidt et Hesse.)

PHLORÉTINE NITRÉE.

La phlorétine nitrée résulte de l'action de l'acide azotique sur la phlorétine.

Cette substance est amorphe, de couleur brune, insoluble dans l'eau et les acides étendus, soluble dans l'alcool, l'esprit de bois et les alcalis. Elle se décompose à 150° en dégageant du bioxyde d'azote. L'acide sulfurique la dissout en prenant une teinte rouge de sang.

ACIDE PHLORÉTIQUE. $C^{18}H^{10}O^6$.

L'acide phlorétique forme de longs prismes fusibles. Il se dissout facilement dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Il est bibasique, et sa composition doit être représentée par la formule $C^{18}H^{10}O^6$.

L'acide phlorétique, soumis à l'action de la chaleur, donne des vapeurs piquantes, brûle et laisse seulement comme résidu une petite quantité de charbon.

Le brôme, en réagissant sur l'acide phlorétique, donne de l'*acide bibromo-phlorétique*.

L'acide phlorétique, projeté à l'état pulvérulent dans un flacon rempli de chlore, fond avec dégagement de chaleur : la couleur du chlore disparaît et ce gaz est remplacé par de l'acide chlorhydrique. Le produit de cette réaction est insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'alcool et dans l'éther. Par l'évaporation de ces dissolutions, il reste une masse glutineuse qui peut se combiner avec la soude. La combinaison ainsi formée s'épaissit au bout de quelque temps en une masse cristalline, déliquescente.

L'acide azotique concentré, en réagissant sur l'acide phlorétique, le transforme en *acide binitrophlorétique*. Si l'on n'a pas soin de refroidir, il se forme en même temps de l'acide oxalique.

L'acide phlorétique, traité par l'acide sulfurique anhydre, donne naissance à un acide copulé, qui a été désigné sous le nom d'*acide sulfophlorétique*.

L'acide phlorétique, soumis à l'action du chlorure d'acétyle, du chlorure de butyryle, ou du chlorure de benzoïle, donne naissance à des acides particuliers : l'*acide acétylophlorétique* est le seul de ces acides dont les propriétés soient bien connues; la production de ces acides est accompagnée d'un dégagement d'acide chlorhydrique.

L'acide phlorétique, broyé avec du perchlorure de phosphore, devient liquide, s'échauffe et laisse dégager avec effervescence une grande quantité d'acide chlorhydrique. Le produit de la réaction, chauffé à 110°, donne un résidu qui se décompose, par l'action de l'eau, en acide phlorétique, acide chlorhydrique et acide phosphorique.

Les phlorétates cristallisent facilement. Lorsqu'on sature l'acide phlorétique libre par des carbonates, on obtient des phlorétates qui doivent être considérés comme acides, car ils ne renferment qu'un seul équivalent de métal.

Le *phlorétate acide de cuivre* forme de beaux prismes vert-émeraude, peu solubles dans l'eau et dans l'alcool, solubles dans l'éther; leur composition à l'état sec est représentée par la formule $C^{16}H^6O^5,CuO$.

Lorsqu'on ajoute de l'eau de baryte à une solution bouillante de sel de baryte acide, on obtient un précipité volumineux qui peut être purifié par voie de cristallisation dans l'eau bouillante. Ce sel renferme $C^{18}H^9O^5$, $2BaO+4HO$. Il perd 4 équivalents d'eau à 100 degrés.

Lorsqu'on fait bouillir pendant longtemps une solution éthérée de phlorétate de cuivre, il s'en sépare des paillettes bleues d'un sel de cuivre qui, desséché à 120°, renferme $C^{18}H^9O^5,2CuO$.

Le phlorétate de baryte, chauffé avec de la chaux caustique et un peu de poudre de verre, donne du *phlorétol* : la même combinaison peut être obtenue par la distillation du phlorétate de chaux avec le formiate de chaux.

L'acide phlorétique est préparé en dissolvant la phlorétine dans la potasse d'une densité de 1,25 dans la proportion de 4 grammes de phlorétine sur 200 centimètres cubes de solution alcaline, en faisant bouillir et en évaporant jusqu'à consistance d'un sirop épais. Après avoir ajouté de l'eau, on fait passer un courant d'acide carbonique à travers la liqueur, pour saturer l'excès de potasse, on évapore de nouveau et l'on reprend par l'alcool bouillant. La solution alcoolique mélangée avec de l'éther laisse déposer du phlorétate de potasse sous la forme d'un liquide oléagineux. Ce sel est séparé par décantation; on le dissout dans l'eau, on concentre et l'on décompose la solution sirupeuse par l'acide chlorhydrique. L'acide phlorétique se sépare et fait prendre la liqueur en masse. Les cristaux exprimés sont purifiés par plusieurs cristallisations dans l'eau.

(M. H. Hlasiwetz.)

ACIDE SULFOPHLORÉTIQUE.

L'acide sulfophlorétique a été préparé en traitant l'acide phlorétique par l'acide sulfurique anhydre.

Cet acide forme une masse sirupeuse, d'une acidité très-énergique : il est soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Le *sulfophlorétate de baryte* est cristallin, insoluble dans l'alcool et dans l'éther : il ne perd son eau de cristallisation qu'à 160°.

Le *sulfophlorétate de soude* est cristallin, soluble dans l'eau : il ne perd son eau de cristallisation qu'à 200°.

Le *sulfophlorétate de chaux* est cristallin ; le *sulfophlorétate de magnésie* est gommeux. (M. NACHBAUR.)

ACIDE BINITROPHLORÉTIQUE. $C^{18}H^{8}(AzO^{4})^{2}O^{6}$.

L'acide binitrophlorétique a été obtenu par l'action de l'acide nitrique concentré sur l'acide phlorétique, sous la forme de cristaux jaune-citron, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool.

Les cristaux d'acide binitrophlorétique se dissolvent dans les alcalis en donnant une liqueur d'une couleur jaune rougeâtre très-intense. Ces cristaux présentent d'abord une saveur presque nulle, qui devient ensuite faiblement amère.

L'acide binitrophlorétique, chauffé sur du platine, fond et brûle avec une flamme fuligineuse, sans laisser de résidu.

Les *binitrophlorétates* peuvent être obtenus en saturant la dissolution aqueuse d'acide binitrophlorétique par les carbonates.

(M. H. HLASIWETZ.)

ACIDE BIBROMOPHLORÉTIQUE. $C^{18}H^{8}Br^{2}O^{6}$.

L'acide bibromophlorétique résulte de l'action du brome sur l'acide phlorétique.

Cet acide se dépose de sa solution alcoolique en prismes durs, incolores, très-faibles, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

ACIDE PHLORÉTHYLAMIQUE. $C^{18}H^{11}AzO^{4}$.

Lorsqu'on traite l'éther phlorétique par l'ammoniaque, il s'y dissout peu à peu en se décomposant.

La liqueur donne, par l'évaporation, une masse cristalline qui peut être purifiée par de nouvelles cristallisations dans l'eau.

L'acide phloréthylamique ainsi obtenu forme des prismes fins et brillants, solubles dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther, et fusibles de 110° à 115°. (M. H. HLASIWETZ.)

ACIDE ACÉTYLOPHLORÉTIQUE, $C^{18}(C^4H^3O^2)H^9O^6$.

L'acide acétylophlorétique forme des cristaux incolores, déliés, qui décomposent les carbonates, fondent à la température de l'ébullition de l'eau, se subliment en partie et se dissolvent dans l'éther. Ces cristaux ne sont pas colorés par le sesquichlorure de fer. Lorsqu'on les dissout à chaud dans de l'acide azotique de concentration ordinaire, on obtient un dérivé nitré, l'*acide nitroacétylophlorétique* $C^{18}(C^4H^3O^2)(AzO^4)^2H^7O^6$ sous forme de lamelles présentant l'éclat de l'or. (M. DE GILM.)

PHLORÉTOL. $C^{16}H^{10}O^2$.

Le phlorétol a été obtenu en mélangeant le phlorétate de baryte avec de la chaux caustique et un peu de poudre de verre, et en distillant ce mélange. Le liquide brun qui se produit ainsi, doit être rectifié.

Le phlorétol pur est incolore et paraît bouillir à 220°; il est doué d'une odeur aromatique qui rappelle celle de l'hydrate de phényle. Il est plus dense que l'eau et presque insoluble dans ce liquide. Sa densité à 12° est égale à 1,0374.

Le brôme et le chlore transforment le phlorétol en produits de substitution chlorés et bromés.

L'acide azotique concentré le transforme en *trinitrophlorétol* $C^{16}(AzO^4)^3H^9O^2$. (M. H. HLASIWETZ.)

PHLOROGLUCINE. $C^{12}H^6O^6$.

La phloroglucine résulte du dédoublement de la phlorétine et de la quercétine.

La phloroglucine se dépose de sa dissolution éthérée sous la forme de cristaux anhydres : elle est neutre et présente une saveur douce. Elle est fixe à la température ordinaire, et même à la température de 100° ; elle fond vers 220°, se sublime en partie sans donner naissance à aucune odeur particulière et s'épaissit par le refroidissement.

Une dissolution ammoniacale de phloroglucine, agitée avec de l'air, devient d'abord rouge, puis brune : elle fournit, par l'évaporation, de la *phloramine* en aiguilles fines, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau, insolubles dans l'éther, et devient ensuite opaque. La phloroglucine, en dissolution concentrée, est transformée par le brôme en *tribromophloroglucine*. L'acide chlorhydrique concentré colore la phloroglucine en rouge jaunâtre. L'acide azotique transforme la phloroglucine en *phloroglucine nitrée* qui cristallise en belles écailles rouges, d'une saveur amère, solubles dans l'eau chaude. La phloroglucine, soumise à l'action du chlorure d'acétyle, donne des prismes blancs de *phloroglucine acétylée*. Le chlorure de benzoïle donne un composé analogue. La

phloroglucine réduit la dissolution alcaline d'oxyde de cuivre, l'azotate de protoxyde de mercure, et surtout l'azotate d'argent ammoniacal.

(M. H. Hlasiwetz.)

QUERCITRIN. $C^{58}H^{30}O^{34}$.

Ce corps, découvert par M. Chevreul, a été étudié successivement par plusieurs chimistes, et notamment par MM. Bolley, Rigaut, Hlasiwetz.

Le quercitrin est cristallin, jaune, amer, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool ; les alcalis le font passer au vert, puis au jaune orangé. Il est précipité en jaune par l'acétate de plomb, le protochlorure d'étain, l'acétate de cuivre.

Le perchlorure de fer colore en vert les dissolutions de quercitrin.

Le quercitrin, chauffé dans une cornue, laisse dégager des vapeurs qui se condensent en forme d'aiguilles jaunes, et laisse un résidu de charbon. Quand on le distille avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, il produit de l'acide formique.

Les acides étendus convertissent le quercitrin en glucose et en une substance jaune, la *quercétine*. (M. Rigaut.)

Ce dédoublement peut être représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{58}H^{30}O^{34}}_{\text{Quercitrin.}} + HO = \underbrace{C^{40}H^{16}O^{20}}_{\text{Quercétine.}} + C^{12}H^{15}O^{15}.$$

(M. H. Hlasiwetz.)

D'après des expériences récentes, le quercitrin et la quercétine devraient être représentés par des formules différentes, et leur dédoublement serait exprimé par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{48}H^{18}O^{20}}_{\text{Quercitrin.}} + 7HO = \underbrace{C^{26}H^{10}O^{12}}_{\text{Quercétine.}} + C^{12}H^{15}O^{15}.$$

(MM. Zwenger et Dronke.)

Préparation. — La quercétine est obtenue en traitant l'écorce pulvérisée du *Quercus nigra* par l'alcool, en précipitant le tannin par la gélatine ou par la chaux : la liqueur est évaporée, et le résidu repris par l'alcool.

QUERCÉTINE. $C^{40}H^{16}O^{20}$.

La quercétine est cristallisable, inodore, insipide, inaltérable au contact de l'air, fusible, soluble dans l'eau, plus soluble dans l'ammoniaque, l'acide acétique, et très-soluble dans l'alcool. Elle prend une teinte verte au contact du perchlorure de fer.

La quercétine se dédouble par l'action des alcalis en phloroglucine et en acide quercétique.

Ce dédoublement peut être représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{46}H^{16}O^{28}}_{\text{Quercétine.}} + 2HO = \underbrace{C^{12}H^{6}O^{6}}_{\text{Phloroglucine.}} + \underbrace{C^{34}H^{12}O^{16}}_{\text{Acide quercétique.}}$$

On l'obtient en faisant bouillir pendant quelque temps du quercitrin avec de l'acide sulfurique étendu. (M. Rigaut.)

ACIDE QUERCÉTIQUE. $C^{34}H^{12}O^{16}$.

L'acide quercétique pur constitue des aiguilles soyeuses peu solubles dans l'eau froide, mais solubles dans l'eau chaude, dans l'alcool et dans l'éther. Sa dissolution aqueuse se colore à l'air.

Les cristaux d'acide quercétique sont efflorescents : ils se volatilisent partiellement. Leur dissolution réduit les sels d'argent ; le perchlorure de fer la colore en noir.

En versant quelques gouttes d'une dissolution alcaline dans l'acide quercétique en dissolution étendue, le liquide jaunit d'abord et devient d'un beau cramoisi par l'agitation à l'air.

Le même acide colore en rouge l'acide sulfurique concentré ; l'eau sépare ensuite des flocons rouges qui deviennent d'un pourpre magnifique au contact des alcalis.

L'acide quercétique cristallisé peut être représenté par la formule $C^{34}H^{12}O^{16} + 7HO$. (M. H. Hlasiwetz.)

ROBININE. $C^{50}H^{30}O^{32}$,11HO.

Les fleurs de *Robinia pseudo-acacia* contiennent un glucoside particulier qui a été désigné sous le nom de *robinine*.

La robinine, desséchée à l'air, peut être représentée par la formule $C^{50}H^{30}O^{32} + 11HO$: elle perd 11HO par la dessiccation à 100°, et devient $C^{50}H^{30}O^{32}$.

La robinine cristallise en aiguilles fines, d'une couleur jaune-paille ; elle est neutre et possède une saveur à peine sensible lorsqu'elle est à l'état solide. Elle est peu soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther ; mais elle se dissout bien dans l'eau bouillante. Elle fond à 195° ; à une température plus élevée, elle se décompose.

La robinine est rapidement dissoute par les hydrates alcalins et les carbonates alcalins, et donne ainsi une couleur jaune qui ne se modifie pas par l'action de l'air. L'acide azotique concentré et surtout fumant, en réagissant sur la robinine, donne de l'acide oxalique et de l'acide picrique.

Une dissolution alcaline d'oxyde de cuivre et une dissolution de chlorure d'or sont réduites rapidement par la robinine à la température de l'ébullition, tandis que l'azotate d'argent n'est réduit que lentement et

incomplétement. L'acétate de plomb ne produit pas de précipité dans les dissolutions de robinine.

L'acide sulfurique étendu dédouble à la température de l'ébullition la robinine en quercétine et en glucose. L'acide chlorhydrique opère aussi ce dédoublement, qui peut être représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{50}H^{30}O^{32}}_{\text{Robinine.}} + 4HO = \underbrace{C^{26}H^{10}O^{12}}_{\text{Quercétine.}} + \underbrace{2(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}.$$

(MM. Zwenger et Dronke.)

RHAMNINE. $C^{46}H^{28}O^{28}$.

L'étude des baies du *Rhamnus tinctoria*, qui avait déjà été faite par Kane, a été reprise par M. Gellatly.

D'après ce dernier, l'alcool enlève à ces baies une quantité considérable d'une substance jaune qui a pu facilement être obtenue en cristaux déliés, et qui paraît être la xanthorhamnine de Kane à un plus grand état de pureté.

Cette substance affecte la forme d'aiguilles jaunes, soyeuses, presque sans saveur, solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther.

La rhamnine, soumise à l'ébullition avec l'acide sulfurique concentré, se dédouble en glucose et en *rhamnétine*, qui se dépose sous la forme d'un précipité jaune presque insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Ce dédoublement peut être représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{46}H^{28}O^{28}}_{\text{Rhamnine.}} + 6HO = \underbrace{C^{22}H^{10}O^{10}}_{\text{Rhamnétine.}} + \underbrace{2(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}.$$

(M. Gellatly.)

Suivant Hlasiwetz, la rhamnine pourrait bien être du quercitrin et la rhamnétine de la quercétine.

PINIPICRINE. $C^{44}H^{36}O^{22}$.

La pinipicrine est d'un brun jaunâtre ; elle est incristallisable, amère, insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau, dans un mélange d'alcool et d'éther. Quand on soumet à l'action de la chaleur une dissolution aqueuse de pinipicrine additionnée d'acide chlorhydrique, il se produit une matière sucrée ayant la composition du glucose desséché à 100°, et une substance huileuse qui a été nommée *éricinol*.

Ce dédoublement peut être représenté par la formule :

$$\underbrace{C^{44}H^{36}O^{22}}_{\text{Pinipicrine.}} + 4HO = \underbrace{C^{20}H^{16}O^{2}}_{\text{Ericinol.}} + \underbrace{2C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}.$$

(M. Kawalier.)

La pinipicrine existe dans les feuilles de *Pinus sylvestris*.

PROPHÉTINE. $C^{92}H^{72}O^{28}$.

La substance amère du *Cucumis prophetarum* a été découverte par Winckler et étudiée par Walz.

Elle est essentiellement composée d'un principe particulier, la *prophétine*, qui se dédouble, par l'ébullition avec l'acide chlorhydrique, en glucose et en une nouvelle substance qui a été désignée sous le nom de *prophérétine*.

Ce dédoublement peut être représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{92}H^{72}O^{28}}_{\text{Prophétine.}} = \underbrace{C^{80}H^{60}O^{16}}_{\text{Prophérétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}.$$

(M. Walz.)

SALICINE. $C^{26}H^{18}O^{14}$.

C^{26}	1950,00	.....	54,54
H^{18}	225,00	.....	6,29
O^{14}	1400,00	.....	39,17
	3575,00		100,00

La salicine a été découverte dans l'écorce de saule par M. Leroux. M. Buchner l'a signalée, en Allemagne, presque en même temps que M. Leroux, et M. Braconnot l'a trouvée dans plusieurs espèces de saules et de peupliers.

Propriétés. — La salicine cristallise en aiguilles blanches, d'une saveur amère; elle n'exerce aucune action sur les réactifs colorés; elle fond à 120° et se décompose à une température plus élevée.

100 parties d'eau froide dissolvent 5,6 parties de salicine. Cette substance se dissout en toutes proportions dans l'eau et l'alcool bouillants; elle est insoluble dans l'éther.

Les dissolutions de salicine ont une saveur amère; elles dévient à gauche la lumière polarisée et ne sont troublées ni par le sous-acétate de plomb, ni par le tannin, ni par la gélatine.

L'acide sulfurique concentré colore la salicine en rouge de sang, et produit un acide double, l'*acide sulfosalicique*, qui forme avec la chaux un sel brun, pulvérulent. Si le mélange est chauffé, il donne, en outre, un corps particulier d'un vert-olive, qui a été nommé *olivine*.

Sous l'influence des acides étendus et de la synaptase, la salicine se convertit en une nouvelle substance, la *saligénine* :

$$\underbrace{C^{26}H^{18}O^{14}}_{\text{Salicine.}} + 4HO = \underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Saligénine.}} + \underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}}.$$

(M. Piria.)

L'acide chromique transforme la salicine en hydrure de salicyle et en acide formique.

L'acide plombique, ou un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, change complétement la salicine en acide formique. L'acide azotique étendu convertit à froid la salicine en *hélicine*, $C^{26}H^{16}O^{14}$, qui ne diffère de la salicine que par 2 équivalents d'hydrogène. L'action prolongée de l'acide azotique bouillant sur la salicine donne de l'acide oxalique et de l'acide carbazotique. La salicine, traitée par le chlore, produit une série de corps chlorés dérivés par substitution :

Chlorosalicine.....	$C^{26}H^{17}ClO^{14},4HO$
Bichlorosalicine.....	$C^{26}H^{16}Cl^2O^{14},2HO$.
Perchlorosalicine.....	$C^{26}H^{15}Cl^3O^{14},2HO$.

La salicine, chauffée au rouge avec un excès de potasse, perd de l'hydrogène et donne de l'oxalate et du salicylate de potasse.

Lorsqu'on distille la salicine sur de la chaux vive, on obtient de l'acide phénique et de l'hydrure de salicyle.

La salicine, mise en présence de l'acétate de plomb ammoniacal, se combine avec l'oxyde de plomb en perdant 5 équivalents d'eau, et produit un composé qui a pour formule :

$$(PbO)^2,C^{26}H^{13}O^9.$$

Préparation. — Pour obtenir la salicine, il faut épuiser l'écorce de saule par l'eau bouillante, ajouter dans cet extrait du sous-acétate de plomb qui forme un précipité abondant; filtrer la liqueur, enlever l'excès de plomb qu'elle renferme au moyen de l'acide sulfurique, et évaporer convenablement. La salicine cristallise par le refroidissement.

On peut encore faire digérer l'extrait aqueux d'écorce de saule avec de l'oxyde de plomb, filtrer la liqueur et évaporer jusqu'à consistance sirupeuse. La salicine se dépose au bout de quelques jours; elle est purifiée par des cristallisations successives. (M. Duflos.)

CHLOROSALICINE. $C^{26}H^{17}ClO^{14},4HO$.

La chlorosalicine cristallise en longues aiguilles soyeuses et très-légères. Elle se dissout dans l'alcool, mais elle est insoluble dans l'éther. La chaleur lui fait perdre son eau de cristallisation. Elle fond ensuite en un liquide transparent, incolore, et enfin se décompose.

Elle est inodore quand elle est pure; sa saveur est amère.

La synaptase décompose la chlorosalicine en glucose et en *chlorosaligénine*.

BICHLOROSALICINE. $C^{26}H^{16}Cl^2O^{14},2HO$.

La bichlorosalicine pure cristallise en longues aiguilles soyeuses et blanches comme de la neige. Elle est inodore, à peine soluble dans l'eau

froide, peu soluble dans l'eau bouillante, assez soluble dans l'alcool, et presque insoluble dans l'éther; sa saveur est légèrement amère. A 100°, elle abandonne toute son eau de cristallisation; au-dessus de 100°, elle fond en un liquide transparent qui se prend par le refroidissement en une masse vitreuse non cristalline; à une température plus élevée, elle se décompose. Elle donne à la distillation une liqueur acide et une huile colorée.

La synaptase décompose la bichlorosalicine en glucose et en *bichloro-saligénine*.

PERCHLOROSALICINE. $C^{26}H^{15}Cl^2O^{14},2HO$.

La perchlorosalicine cristallise en petites aiguilles de couleur jaunâtre. Elle est presque entièrement insoluble dans l'eau et très-peu soluble dans l'eau bouillante. Sa saveur est amère. Elle n'a pas d'odeur quand elle est pure. Elle perd à 100° ses 2 équivalents d'eau de cristallisation.

Par l'action de la synaptase, elle paraît donner du glucose et de la *perchlorosaligénine*.

SALIGÉNINE. $C^{14}H^8O^4$.

C^{14}	1050,00		67,74
H^8	100,50		6,45
O^4	400,00		25,81
	1550,00		100,00

La salicine se dédouble, comme nous l'avons dit, sous l'influence des acides étendus ou de la synaptase, en glucose et en *saligénine*.

PROPRIÉTÉS. — La saligénine est soluble dans l'alcool et l'éther; elle cristallise en tables nacrées qui sont douces au toucher; elle fond à 62°, et se volatilise en partie lorsqu'on l'expose à une température de 100°. Par l'action d'une chaleur prolongée, la saligénine perd 2 équivalents d'eau et se transforme en *salirétine*, $C^{14}H^6O^2$. Les alcalis en dissolution étendue la transforment également en salirétine.

La saligénine, chauffée avec les alcalis en fusion, dégage de l'hydrogène et donne des salicylates alcalins. Les corps oxydants transforment la saligénine en hydrure de salicyle. La solution aqueuse de saligénine produit une belle couleur indigo lorsqu'on la mêle avec les sels de fer au maximum.

On a pu obtenir les saligénines mono, bi et trichlorées en faisant agir la synaptase sur les salicines mono, bi et trichlorées.

PRÉPARATION. — La saligénine est préparée en général par la méthode suivante : On mélange intimement 50 grammes de salicine pulvérisée, 3 grammes de synaptase et 200 grammes d'eau distillée. Le tout est

introduit dans un flacon de verre qui est chauffé au bain-marie jusqu'à 40°. La décomposition de la salicine commence alors et s'achève ordinairement dans l'espace de douze heures. La saligénine qui se produit, ne trouvant pas une quantité d'eau suffisante pour se dissoudre, se dépose en grande partie sous forme de rhomboèdres.

Pour extraire la saligénine restée dans les eaux mères, on les agite avec leur propre volume d'éther, qui enlève la saligénine et l'abandonne, par le refroidissement, en lamelles incolores, d'un éclat nacré.

(M. PIRIA.)

SALIRÉTINE. $C^{14}H^6O^2$.

C^{14}	1050,00		79,24
H^6	75,00		5,66
O^2	200,00		15,10
	1325,00		100,00

La salirétine peut être obtenue, en soumettant la saligénine à des agents qui déterminent la séparation de 2 équivalents d'eau, ou bien en faisant bouillir une dissolution aqueuse de salicine avec les acides chlorhydrique ou sulfurique étendus.

Elle se présente avec l'aspect d'une substance résineuse, jaunâtre; elle est insoluble dans l'eau, soluble au contraire dans l'alcool, l'éther et l'acide acétique concentré. L'acide sulfurique concentré la colore en rouge.

HÉLICINE. $C^{26}H^{16}O^{14}$.

C^{26}	1950,00		54,92
H^{16}	200,00		5,63
O^{14}	1400,00		39,45
	3550,00		100,00

L'hélicine a été découverte par M. Piria.

PROPRIÉTÉS. — Cette substance cristallise en petites aiguilles blanches et très-fines; elle est très-soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et insoluble dans l'éther; elle contient 3 équivalents d'eau de cristallisation; elle fond à 175°; sous l'influence des alcalis étendus, des acides ou de la synaptase, elle se dédouble en glucose et en hydrure de salicyle :

$$\underbrace{C^{26}H^{16}O^{14}}_{\text{Hélicine.}} + 4HO = \underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Hydrure de salicyle.}}$$

L'hélicine n'agit pas sur les dissolutions métalliques.

L'action du chlore sur l'hélicine humide donne la *chlorhélicine*,

$C^{26}H^{15}ClO^{14}$, qui, en présence de la synaptase, se dédouble en glucose et en chlorure de salicyle.

Le brôme convertit l'hélicine en *bromhélicine*, $C^{26}H^{15}BrO^{14}$.

PRÉPARATION. — Pour obtenir l'hélicine, on délaye 1 partie de salicine réduite en poudre dans 10 parties d'acide azotique à 20° Baumé, et l'on place ce mélange dans un vase ouvert. Au bout de vingt-quatre heures, la dissolution de la salicine est complète, surtout quand on a eu soin d'agiter de temps à autre le mélange, et des cristaux d'hélicine se déposent au fond du vase. On exprime ces cristaux dans du papier et l'on achève de les purifier en les lavant avec de l'éther.

HÉLICOÏDINE.

Lorsqu'on fait agir sur la salicine de l'acide azotique marquant seulement 12° Baumé, il se produit un corps nouveau, l'*hélicoïdine*, $C^{52}H^{32}O^{24}$.

(M. PERIA.)

L'hélicoïdine se dédouble, sous l'influence de la synaptase, en glucose, en saligénine et en hydrure de salicyle.

Nous plaçons à la suite de la salicine une substance, la *populine*, $C^{40}H^{22}O^{16}$, qui éprouve, sous l'influence des acides étendus ou d'un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique, des transformations analogues à celles que subit la salicine par l'action des mêmes agents. Ainsi les acides étendus, qui convertissent la salicine en glucose et en salirétine :

$$\underbrace{C^{26}H^{18}O^{14}}_{\text{Salicine.}} + 2HO = \underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{14}H^{6}O^{2}}_{\text{Salirétine.}}$$

changent la populine en acide benzoïque, en glucose et en salirétine :

$$\underbrace{C^{40}H^{22}O^{16}}_{\text{Populine.}} + 4HO = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{4}}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{C^{12}H^{14}O^{14}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{14}H^{6}O^{2}}_{\text{Salirétine.}}.$$

La salicine, chauffée avec un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, donne de l'hydrure de salicyle. On produit également de l'hydrure de salicyle en soumettant à la distillation un mélange formé de populine, d'acide sulfurique et de bichromate de potasse.

POPULINE. $C^{40}H^{22}O^{16}$ (à 100°).

C^{40}	3000,00	61,53
H^{22}	275,00	5,64
O^{16}	1600,00	32,83
	4875,00	100,00

Cette substance a été découverte par M. Braconnot dans l'écorce et les feuilles du tremble (*Populus tremula*).

La populine cristallise en aiguilles brillantes et incolores, d'une saveur sucrée. Elle est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau chaude, dans l'alcool bouillant et dans les acides concentrés. Elle contient 4 équivalents d'eau de cristallisation qui se dégagent par une dessiccation à 100°.

Lorsqu'on fait bouillir la populine avec l'eau de baryte, il se produit bientôt une dissolution incolore dont on peut séparer l'excès de baryte au moyen de l'acide carbonique : la dissolution ne contient plus alors que du benzoate de baryte et de la salicine.

L'acide azotique, d'une densité de 1,30, dissout la populine et la transforme en *benzohélicine*, qui peut être considérée comme une combinaison d'acide benzoïque, d'hydrure de salicyle et de glucose.

La magnésie caustique décompose la benzohélicine avec l'aide de l'ébullition : il se produit du benzoate de magnésie et de l'hélicine.

La synaptase ne fait éprouver aucune altération à la populine.

Pour obtenir la populine, il faut épuiser l'écorce de tremble par l'eau bouillante, verser de l'acétate de plomb dans la liqueur, filtrer et évaporer jusqu'à consistance sirupeuse. La populine se dépose à l'état cristallin par le refroidissement. On décolore cette substance au moyen du noir animal, et on la soumet à une dernière cristallisation.

(M. Piria.)

SANTONINE. $C^{30}H^{18}O^6$.

La santonine, que nous avons déjà étudiée sous le nom d'*acide santonique*, paraît appartenir à la classe des glucosides.

Des expériences récentes tendent en effet à faire admettre qu'elle se dédouble sous l'influence des acides étendus en glucose et en santonirétine.

Ce dédoublement peut être représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{3(C^{30}H^{18}O^6)}_{\text{Santonine.}} + 12HO = \underbrace{3(C^{30}H^{18}O^6)}_{\text{Santonirétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

La santonirétine se présente sous la forme d'écailles résineuses, jaunâtres, sans saveur, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

(M. Kosmann.)

SAPONINE.

Cette substance, qui est un véritable glucoside, a été trouvée par M. Bussy, dans la saponaire d'Égypte.

Propriétés. — La saponine est blanche, incristallisable, d'une saveur douce, qui devient ensuite âcre et astringente : c'est un sternutatoire puissant. Elle se dissout en toutes proportions dans l'eau. Sa dissolution

mousse comme celle du savon ; elle laisse pour résidu, lorsqu'on l'évapore à sec, un vernis brillant et très-friable.

L'alcool étendu dissout de grandes quantités de saponine, tandis que l'alcool absolu n'en prend que $\frac{1}{50}$ de son poids.

La saponine, étant soluble à la fois dans l'eau et l'alcool, peut servir à préparer des émulsions laiteuses avec des résines, du camphre, des huiles, etc. La viscosité de ses dissolutions permet de leur faire tenir en suspension des corps très-denses. Ainsi le mercure, agité avec une dissolution alcoolique de saponine, se divise en petites gouttelettes qui restent suspendues pendant plusieurs mois dans la liqueur. (M. Leboeuf.)

Lorsqu'on soumet la saponine à la distillation, elle noircit, se boursoufle et donne une huile empyreumatique acide.

L'acide azotique concentré et bouillant attaque la saponine : il se produit dans la réaction un corps résineux jaune, de l'acide mucique et de l'acide oxalique.

La saponine se convertit, sous l'influence des acides affaiblis ou des dissolutions alcalines étendues, en un acide particulier qui a été nommé *acide esculique*. (M. Fremy.)

L'eau de baryte, versée dans une dissolution de saponine, y forme un précipité blanc, soluble dans l'eau et dans les dissolutions de saponine.

L'acétate neutre de plomb ne trouble pas les dissolutions de saponine, mais le sous-acétate de plomb les précipite en blanc.

Les chimistes ne sont pas d'accord sur la formule qui doit être attribuée à la saponine, ni sur l'équation qui exprime son dédoublement.

Nous donnerons ici les diverses formules qui ont été proposées :

$$\underbrace{2(C^{36}H^{21}O^{20})}_{\text{Saponine.}} + 18HO = \underbrace{C^{24}H^{18}O^{10}}_{\text{Sapogénine.}} + \underbrace{4(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}$$

(M. Bolley.)

$$\underbrace{C^{40}H^{38}O^{30}}_{\text{Saponine.}} = \underbrace{C^{18}H^{14}O^{6}}_{\text{Saporétine.}} + \underbrace{2(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}$$

(M. Overbeck.)

$$\underbrace{C^{24}H^{20}O^{14}}_{\text{Saponine.}} + 2HO = \underbrace{C^{12}H^{10}O^{4}}_{\text{Chinovine, amer cinchonique.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

(MM. Rochleder et Schwarz.)

M. Hlasiwetz, ayant reconnu dans ces derniers temps que la chinovine, étudiée précédemment par nous sous le nom d'*acide quinovatique*, devait être considérée comme un glucoside mannitannique et se dédoublait en un nouvel acide, l'*acide chinovique*, et en *mannitane*, la dernière formule devrait encore être changée.

Dans certains pays, on emploie la saponine, ou du moins les parties végétales qui la contiennent, pour dégraisser les laines qui pourraient être altérées par les dissolutions alcalines.

ÉTAT NATUREL. — EXTRACTION. — La saponine paraît être assez répandue dans le règne végétal. MM. Boutron et Henry l'ont trouvée en effet dans l'écorce du *Quillaia saponaria;* Braconnot en a reconnu la présence dans l'écorce des *Gymnocladus muscula* et *canadensis ;* Bley et Bussy, dans la racine du *Gypsophila struthium ;* Schraeder, dans la racine du *Saponaria officinalis.* Elle existe aussi en quantité considérable dans le marron d'Inde (FREMY). D'après Malapert, la saponine doit en outre se rencontrer dans les plantes suivantes : *Agrostemma githago*, *Silene nutans ; Dianthus caryophyllus, D. cæsius, D. carthusianorum, D. prolifer; Lychnis dioica, L. chalcedonica, L. flos-cuculi; Silene inflata, Cucubalus behen; Gypsophila fastigiata, G. acutifolia, G. altissima* (famille des Caryophyllées) ; *Anagallis arvensis, A. cærulea* (famille des Primulacées).

M. Bussy a obtenu la saponine en traitant la saponaire d'Égypte pulvérisée, par l'alcool à 90° bouillant; la saponine se précipite par le refroidissement sous forme de flocons blancs.

ACIDE ESCULIQUE. $C^{26}H^{23}O^{12}$.

C^{26}	1950,00	.....	56,72
H^{23}	287,50	.....	8,36
O^{12}	1200,00	.....	34,92
	3437,50		100,00

Cet acide a été découvert en soumettant la saponine contenue dans les marrons d'Inde à l'action des acides et des alcalis. (M. FREMY.)

L'acide esculique est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, et se dépose de cette dissolution en cristaux grenus. L'acide azotique l'attaque et le transforme en une substance résineuse jaune qui est azotée.

Les esculates alcalins sont solubles dans l'eau, avec laquelle ils forment des gelées. Ces sels cristallisent dans l'alcool.

Les autres esculates sont insolubles. L'acide esculique est un acide très-faible, qui, sous plusieurs rapports, peut être comparé aux acides gras.

D'après quelques chimistes, et notamment M. Bolley, l'acide esculique serait identique avec l'acide quinovatique.

Pour produire facilement l'acide esculique au moyen des marrons d'Inde, on les dessèche, on les réduit en poudre et on les épuise par de l'alcool qui dissout la saponine. Cette dissolution est évaporée à consistance sirupeuse, puis traitée à chaud par la potasse étendue; il se forme une combinaison de matière colorante et de potasse, et un esculate alcalin. La combinaison des matières colorantes et de la potasse est insoluble dans l'alcool faible, tandis que l'esculate de potasse y est soluble. En traitant l'esculate de potasse par un acide, on précipite l'acide esculique, qui est purifié par des lavages à l'eau froide.

SCAMMONINE.

Le principe de la scammonée, qui a été désigné sous le nom de *scammonine*, a été étudié récemment par plusieurs chimistes qui s'accordent à le considérer comme un glucoside; ils expriment toutefois ce dédoublement par des équations différentes :

$$\underbrace{C^{76}H^{67}O^{35}}_{\text{Scammonine.}} + 9HO = \underbrace{C^{28}H^{28}O^{4}}_{\text{Scammonéol.}} + \underbrace{C^{10}H^{10}O^{2}}_{\text{Valéral.}} + \text{Aldéhyde ou acide formique.}$$
$$+ \underbrace{3(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}$$

(M. Keller.)

$$\underbrace{C^{64}H^{52}O^{32}}_{\text{Scammonine.}} + 10HO = \underbrace{C^{28}H^{26}O^{6}}_{\text{Scammonéol.}} + \underbrace{3(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}$$

(M. Kosmann.)

$$\underbrace{C^{66}H^{56}O^{32}}_{\text{Scammonine.}} + 10HO = \underbrace{C^{32}H^{30}O^{6}}_{\text{Scammonéol.}} + \underbrace{3(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Glucose.}}$$

(M. Spirgatis.)

Cette substance est encore peu connue.

SOLANINE.

Nous avons déjà étudié, en traitant des propriétés des bases organiques, la solanine, qui est douée de propriétés basiques bien prononcées. Nous y reviendrons seulement pour faire remarquer que, d'après des expériences récentes, la solanine serait un glucoside qui se dédoublerait, sous certaines influences, en glucose et en *solanidine*.

(MM. Zwenger et Kind.)

THUJINE.

Les parties vertes du *Thuia occidentalis* contiennent un glucoside, de couleur jaune, qui a reçu le nom de *thujine*, et qui paraît se rapprocher beaucoup du quercitrin par ses propriétés.

Son dédoublement peut être représenté par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{40}H^{24}O^{24}}_{\text{Thujine.}} + 4HO = \underbrace{C^{28}H^{14}O^{16}}_{\text{Thujétine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}},$$
$$+ 2HO = \underbrace{C^{28}H^{12}O^{14}}_{\text{Thujigénine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}.$$

(M. Kawalier.)

On peut encore extraire des végétaux un grand nombre de corps neutres, dont l'étude, fort incomplète jusqu'à ce jour, ne nous permet pas de préciser ici leurs caractères chimiques. Nous nous bornerons donc à indiquer dans le tableau suivant les noms, les propriétés principales et l'origine de ceux de ces corps qui sont le mieux connus.

NOMS des CORPS NEUTRES.	COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE calculée EN CENTIÈMES.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	ORIGINE.
Anémonine . . .	Carbone. . 61,94 62,46 62,01 54,8 Hydrogène. 4,31 4,37 4,17 4,4 Oxygène. . (M. FEHLING.) (MM. LOEWIG et WEIDMANN.)	L'anémonine est blanche, cristallisable, peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Elle se ramollit vers 150°, puis se décompose en dégageant de l'eau, des vapeurs âcres et en laissant un résidu de charbon. Le chlore attaque à chaud l'anémonine en produisant de l'acide chlorhydrique et un corps huileux particulier. L'acide chlorhydrique dissout l'anémonine sans l'altérer. L'acide azotique la convertit en acide oxalique. L'acide sulfurique concentré la charbonne. Les alcalis transforment l'anémonine en un acide peu connu, l'*acide anémonique* (MM. LOEWIG et WEIDMANN). Lorsqu'on fait réagir à l'ébullition une dissolution aqueuse d'anémonine sur l'oxyde de plomb ou le carbonate d'argent, il se forme de l'*anémonate de plomb* (M. FEHLING) ou de l'*anémonate d'argent*. L'anémonine est vénéneuse.	L'anémonine provient des feuilles d'*Anemone pulsatilla*. (M. HEYER.)
Antiarine	Carbone. . 62,54 62,20 Hydrogène. 7,48 7,39 Oxygène. . (M. MULDER.)	L'antiarine se présente en lamelles blanches, d'un éclat nacré, qui sont inodores, solubles dans 251 parties d'eau froide, 24,7 parties d'eau bouillante, 70 parties d'alcool froid, 28 parties d'éther froid et dans les acides étendus. L'antiarine, soumise à l'action de la chaleur, perd 13,4 pour 100 d'eau de cristallisation à 112°, fond à 220°, puis commence à se décomposer en dégageant des vapeurs acides. L'acide azotique et l'acide chlorhydrique dissolvent l'antiarine sans l'altérer. L'acide sulfurique la colore en brun. L'action de l'antiarine sur l'économie animale est extrêmement énergique : une petite quantité d'antiarine appliquée sur une plaie détermine des vomissements, des convulsions, et enfin la mort.	On retire l'antiarine de l'*upas antiar*, gomme-résine qui découle de l'*Antiaris toxicaria*, et dont les indigènes de Java se servent pour empoisonner leurs flèches. (M. MULDER.)
Asclépion	Carbone. . 74,85 74,51 Hydrogène. 10,77 10,45 Oxygène. . » » (M. LIST.)	Ce corps est cristallin, incolore, insipide, insoluble dans l'eau, dans l'alcool, assez soluble dans l'acide acétique, l'essence de térébenthine, l'huile de naphte, et très-soluble dans l'éther. Il fond à 104°, et se prend, par le refroidissement, en une masse amorphe. Une température plus élevée le décompose. La potasse en dissolution aqueuse et bouillante ne lui fait subir aucune altération.	L'asclépion s'extrait du suc laiteux que fournit l'*Asclepias syriaca*. (M. LIST.)

Cascarilline		Cette substance cristallise en aiguilles prismatiques ou en lames hexagonales incolores qui sont amères, fusibles, décomposables par l'action de la chaleur, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool, l'éther, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique. La dissolution de la cascarilline dans l'acide sulfurique est d'un rouge foncé; elle se trouble lorsqu'on l'étend d'eau et prend une teinte verte. La coloration violette de la dissolution de la cascarilline dans l'acide chlorhydrique vire, par l'addition de l'eau, au bleu, puis au vert. Les alcalis, le tannin, l'acétate et le sous-acétate de plomb, ne forment aucun précipité dans les dissolutions aqueuses de cascarilline.	La cascarilline se retire de la cascarille (écorce du *Croton eleuteria*.) (M. DUVAL.)
Cathartine		La cathartine est incristallisable, d'un brun jaunâtre, transparente, amère, soluble dans l'eau, dans l'alcool, et insoluble dans l'éther. Les alcalis la brunissent. Le tannin et le sous-acétate de plomb la précipitent en jaune. Elle est purgative.	On l'extrait du séné (feuilles et fruits de plusieurs arbrisseaux du genre *Cassia*). (MM. LASSAIGNE et FENEULLE.)
Cédrine		La cédrine cristallise en aiguilles soyeuses, solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'eau froide. La dissolution est sans action sur les réactifs colorés ; sa saveur est amère.	Cette substance est extraite des graines de cédron.
Chélidoxanthine		La chélidoxanthine est cristallisable, mais on l'obtient ordinairement sous l'aspect d'une masse amorphe de couleur jaune, qui est peu soluble dans l'eau froide et plus soluble dans l'eau bouillante. Les dissolutions de chélidoxanthine sont jaunâtres et d'une saveur amère. Les acides et les alcalis ne leur font subir aucune altération.	La chélidoxanthine se rencontre dans les racines, les feuilles et les fleurs de la grande chélidoine. (M. PROBST.)
Cnicin	Carbone. . 62,9 62,9 Hydrogène. 6,9 7,1 Oxygène. . 30,2 30,0 100,0 100,0 (M. SCRIBE.)	Le cnicin forme des aiguilles incolores, d'un éclat soyeux, qui sont inodores, amères, très-peu solubles dans l'eau froide, dans l'éther, assez solubles dans l'eau chaude, l'alcool et l'esprit de bois. La dissolution alcoolique de cnicin dévie la lumière polarisée vers la droite (M. BOUCHARDAT). Le cnicin, soumis à la distillation, se charbonne en dégageant des vapeurs acides. L'acide sulfurique le dissout à froid en prenant une teinte rouge. Dans les mêmes conditions, l'acide chlorhydrique donne une couleur verte qui brunit lorsqu'on la chauffe, et dépose ensuite une matière résineuse peu connue.	On trouve le cnicin dans le *Centaurea benedicta*, dans le *Centaurea calcitrapa*, et dans toutes les plantes de la tribu des Cinarocéphales. (M. NATIVELLE.)

NOMS des CORPS NEUTRES.	COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE calculée EN CENTIÈMES.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	ORIGINE.
Colombine. . . .	Carbone. . 65,11 65,29 65,73 Hydrogène. 5,95 6,01 6,17 Oxygène. . (M. Bœdeker.) (M. Liebig.)	La colombine se présente sous la forme de prismes brillants qui sont incolores, inodores, amers, fusibles à une douce chaleur, peu solubles à froid dans l'eau, l'alcool, l'éther, les essences, assez solubles dans l'alcool bouillant et dans la potasse. L'acide acétique dissout la colombine et la dépose à l'état cristallin par l'évaporation. L'acide sulfurique la dissout aussi en prenant une teinte d'un jaune orangé qui vire rapidement au rouge ; l'eau, versée dans la dissolution, en sépare des flocons bruns. Les sels métalliques et le tannin ne précipitent pas la colombine de ses dissolutions.	Ce corps provient de la racine de colombo (*Cocculus palmatus*). (M. Wittstock.)
Cubébin.	Carbone. . 67,05 66,73 66,93 Hydrogène. 5,80 5,48 5,64 Oxygène. . (MM. Soubeiran et Capitaine.)	Le cubébin cristallise en aiguilles incolores, réunies par groupes. Ce corps est insipide, peu soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther froids, assez solubles dans l'alcool bouillant. Il se dissout aussi dans l'acide acétique, les essences et les huiles grasses. L'acide sulfurique le colore en rouge. Le cubébin, soumis à l'action de la chaleur, ne se volatilise pas sans subir de décomposition.	On le retire de la pulpe des cubèbes. (MM. Soubeiran et Capitaine.)
Élatérine	Carbone. . 69,49 69,23 Hydrogène. 8,23 8,21 Oxygène. . (M. Zwenger.)	Ce corps présente l'aspect de tables hexagonales incolores, qui sont fusibles, décomposables par l'action de la chaleur, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther et très-solubles dans l'alcool. Il se dissout dans l'acide sulfurique en formant une liqueur rouge qui dépose, lorsqu'on l'étend d'eau, une substance brune peu connue. L'acide azotique dissout l'élatérine sans l'altérer. L'élatérine est précipitée de sa dissolution alcoolique par l'acétate de plomb et l'azotate d'argent. L'élatérine, prise intérieurement, agit à la fois comme purgatif et vomitif.	L'élatérine est contenue dans les fruits du concombre sauvage (*Mormodica elaterium.*) (M. Zwenger.)
Hespéridine . . .	. . . . .	Cette substance forme des aiguilles blanches d'un éclat soyeux, qui se groupent en aigrettes ou en mamelons. L'hespéridine est inodore, insipide, insoluble dans l'eau froide, les essences, les huiles grasses, soluble dans 60 parties d'eau bouillante, très-soluble à chaud dans l'alcool et l'acide acétique concentré. Lorsqu'on chauffe l'hespéridine, elle fond à une douce chaleur, se décompose ensuite et brûle avec flamme en répandant une odeur aromatique. Un contact prolongé avec l'eau bouillante convertit l'hespéridine en une matière cireuse plus légère que l'eau. L'acide azotique bouillant transforme	L'hespéridine se rencontre dans les orangettes et dans l'enveloppe blanche des oranges et des citrons. (M. Lebreton.)

		l'hespéridine en acide oxalique et en un produit amer peu connu. L'acide sulfurique la dissout en prenant une teinte jaune qui passe bientôt au rouge. L'acétate de plomb ne trouble pas la dissolution alcoolique d'hespéridine ; le sulfate de protoxyde de fer y forme un précipité rouge brun.	
Ilicine.	. . . . .	L'ilicine est cristallisable, transparente, d'un brun jaunâtre, insoluble dans l'éther, assez soluble dans l'alcool bouillant et très-soluble dans l'eau.	L'ilicine provient des feuilles de houx (*Ilex aquifolium*). (M. DESCHAMPS.)
Kæmpféride . . .	Carbone. . 69,3 (calculé d'après l'ancien équivalent du carbone). Hydrogène. 4,3 Oxygène. . 30,4 100,0 (M. BRANDES.)	Le kæmpféride cristallise en feuillets jaunâtres, d'un éclat nacré, qui sont inodores, insipides, très-solubles dans l'éther, moins solubles dans l'alcool et à peu près insolubles dans l'eau. Ce corps fond au-dessus de 100°. Il se dissout dans l'acide sulfurique en formant une liqueur d'un bleu verdâtre. L'acide acétique concentré le dissout aussi ; l'ammoniaque, versée dans la dissolution, y produit un précipité soluble dans un excès de réactif. La potasse et le carbonate de potasse dissolvent le kæmpféride en prenant une teinte jaune.	Le kæmpféride s'extrait de la racine de galanga (*Kæmpferia galanga*). (M. BRANDES.)
Lactucine	. . . . .	La lactucine est jaunâtre, fusible, amère, soluble dans 80 parties d'eau froide, assez soluble dans l'alcool, dans l'acide acétique, et moins soluble dans l'éther, qui la dépose à l'état cristallin par l'évaporation. L'acide azotique, d'une densité égale à 1,48, convertit la lactucine en un corps résineux complétement insipide. L'acide sulfurique concentré la brunit. La lactucine, chauffée avec la potasse, dégage des produits ammoniacaux ? Aucun réactif ne forme de précipité dans les dissolutions aqueuses de lactucine.	On trouve la lactucine dans le *lactucarium*, suc résineux qui est extrait par incision des feuilles et des tiges de la laitue. (M. BUECHNER.)
Lactucone. . . .	Carbone. . 81,18 80,56 81,25 Hydrogène. 10,91 11,33 11,09 Oxygène. . (M. LENOIR.)	Ce corps est cristallisable, inodore, insipide, fusible entre 150° et 200°, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, l'éther, les essences et les huiles grasses. Il donne de l'acide acétique à la distillation. Le chlore et la potasse ne lui font subir aucune altération. Sa dissolution alcoolique ne précipite pas les sels métalliques dissous dans l'alcool.	La lactucone existe dans le *lactucarium* des officines (suc de laitue desséché). (M. LENOIR.)
Laurine.	Carbone. . 76,46 77,05 76,06 Hydrogène. 8,62 8,78 9,21 Oxygène. . (M. DELFFS.)	La laurine se présente en prismes incolores, insipides, décomposables par l'action de la chaleur, insolubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et l'éther. Cette substance n'est précipitée de sa dissolution alcoolique ni par l'acétate de plomb, ni par l'azotate d'argent.	La laurine est contenue dans les baies de laurier (*Laurus nobilis*). (M. BONASTRE.)
Limonine	Carbone. . 66,04 66,13 65,62 (C. 75,12.) Hydrogène. 6,49 6,57 6,32 Oxygène. . (M. SMITH.)	La limonine forme de petits cristaux amers, assez solubles dans l'alcool, l'acide acétique, la potasse, peu solubles dans l'eau, l'éther et l'ammoniaque. Elle fond à 124° et se prend, par le refroidissement, en une masse amorphe. L'acide azotique dissout la limonine sans l'altérer. L'acide sulfurique la dissout aussi en prenant une teinte rouge ; l'eau, versée dans la dissolution, en précipite la limonine.	La limonine est le principe amer qui est renfermé dans les pepins des oranges et des citrons. (M. BERNAYS.)

NOMS des CORPS NEUTRES.	COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE calculée EN CENTIÈMES.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	ORIGINE.
Liriodendrine		La liriodendrine cristallise en paillettes ou en aiguilles incolores qui se groupent autour d'un centre commun. Cette substance est amère, fusible à 83°, volatile en partie, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Elle se décompose lorsqu'on la traite par l'acide chlorhydrique ou l'acide sulfurique concentrés. Ce dernier acide la transforme en une résine brune. L'iode colore la liriodendrine en jaune.	La liriodendrine se retire de la souche du tulipier de Virginie (*Liriodendron tulipifera*). (M. EMMET.)
Peucédanine. . .	Carbone. . 70,55 70,62 70,21 Hydrogène. 5,88 5,98 6,48 Oxygène. . (M. ERDMANN.) (M. BÖTHE.) (M. R. WAGNER.)	La peucédanine cristallise en prismes incolores qui se groupent en faisceaux. Cette substance fond à 75° et se prend par le refroidissement en une masse amorphe ayant l'aspect de la cire. Elle est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, surtout à chaud, très-soluble dans l'éther, les huiles grasses et les essences. Les acides étendus n'exercent aucune action sur la peucédanine. L'acide azotique concentré et bouillant la convertit en une substance nouvelle, la *nitropeucédanine*. Il se forme en outre, dans cette réaction, de l'acide oxypicrique et de l'acide oxalique (M. BÖTHE). La dissolution alcoolique de peucédanine est précipitée par les acétates de plomb et de cuivre. Sous l'influence de la potasse en dissolution, la peucédanine se dédouble en acide angélique et en oroselone (M. WAGNER).	Cette substance se rencontre dans la racine des peucédanées, surtout dans celle de l'impératoire (*Imperatoria ostruthium*). (M. SCHLATTER.)
Physaline	Carbone. . 63,79 63,57 Hydrogène. 6,33 6,30 Oxygène. . (MM. DESSAIGNES et CHAUTARD.)	La physaline est pulvérulente, jaune, amère, peu soluble dans l'eau, les acides étendus, l'éther, l'ammoniaque, très-soluble dans l'alcool et le chloroforme. Elle devient électrique par le frottement. Lorsqu'on soumet la physaline à l'action d'une chaleur graduellement croissante, elle se ramollit vers 180°, puis se décompose. L'acétate de plomb, additionné d'ammoniaque, trouble les dissolutions de physaline.	La physaline provient de l'alkékenge (*Physalis alkekengi*). (MM. DESSAIGNES et CHAUTARD.)
Plombagin.		Le plombagin est jaune, cristallisable, amer, fusible, volatil en partie, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude, très-soluble dans l'alcool et l'éther. La dissolution aqueuse de plombagin se colore en rouge-	On retire le plombagin de la racine de dentelaire (*Plumbago europæa*). (DULONG.)

		cerise sous l'influence des alcalis, et donne un précipité de couleur rouge cramoisi lorsqu'on l'additionne de sous-acétate de plomb. L'acide azotique et l'acide sulfurique dissolvent à froid le plombagin en prenant une teinte jaunâtre.	
Quassine.	Carbone. . 65,6 65,7 Hydrogène. 6,9 6,9 Oxygène. . (M. WIGGERS.)	Cette substance forme de petits prismes blancs, inaltérables à l'air, inodores, d'une saveur amère, fusibles et décomposables par l'action de la chaleur. La quassine est peu soluble dans l'eau pure, plus soluble dans une eau chargée de sels ou d'acides organiques, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Le tannin la précipite en blanc de sa dissolution aqueuse. L'acide azotique bouillant la convertit en acide oxalique.	On rencontre la quassine dans le bois de Surinam (*Quassia amara*). (M. WINCKLER.)
Sarcocolline . . .	Carbone. . 57,15 (calculé d'après l'ancien équivalent de carbone). Hydrogène. 8,34 Oxygène. . 34,51 100,00 (PELLETIER.)	La sarcocolline est amorphe, d'une odeur particulière, d'une saveur à la fois douce et amère, soluble dans 40 parties d'eau froide, dans 25 parties d'eau bouillante, et en toutes proportions dans l'alcool. L'acide azotique bouillant la transforme en acide oxalique.	La sarcocolline s'extrait de la sarcocolle. (PELLETIER.)
Scillitine	. . . . .	La scillitine est cristallisable, d'une saveur amère, puis douceâtre, assez soluble dans l'eau, dans l'alcool, et insoluble dans l'éther. Cette substance, introduite dans les voies digestives, agit comme purgatif, excite les vomissements et peut donner la mort. (M. TILLOY.)	La scillitine provient du suc épaissi de la scille (*Scilla maritima*). (M. VOGEL.)
Scoparine	Carbone. . 57,53 57,76 57,83 Hydrogène. 5,43 5,24 5,41 Oxygène. . (M. STENHOUSE.)	La scoparine forme de petits cristaux jaunes groupés en étoiles, qui sont inodores, insipides, décomposables par l'action de la chaleur, très-solubles dans l'eau et l'alcool bouillants, assez solubles dans les alcalis. L'acide azotique convertit la scoparine en acide carbazotique. Les dissolutions de scoparine sont troublées par l'acétate et le sous-acétate de plomb ; l'azotate d'argent et le bichlorure de mercure n'y forment aucun précipité.	La scoparine est le principe diurétique du *Spartium scoparium*. (M. STENHOUSE.)
Smilacine	Carbone. . 62,22 62,84 63,43 (calculé d'après l'ancien équiv. du carbone). Hydrogène. 8,96 9,76 8,96 Oxygène. . (M. POGGIALE.) (M. HENRY.) (M. PETERSEN.)	La smilacine cristallise en aiguilles incolores, solubles dans l'alcool, l'eau, l'éther, les essences et les huiles grasses. Les dissolutions de smilacine moussent par l'agitation. Lorsqu'on dessèche la smilacine à 100°, elle perd 8,56 pour 100 d'eau (M. POGGIALE). L'acide azotique la décompose. L'acide sulfurique la dissout en prenant une teinte rouge qui vire au jaune en passant par le violet.	On trouve la smilacine dans la racine de salsepareille (*Smilax sarsaparilla*). (M. PALLOTA.)

NOMS des CORPS NEUTRES.	COMPOSITION ÉLÉMENTAIRE calculée EN CENTIÈMES.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	ORIGINE.
Syringine		La syringine présente l'aspect d'aiguilles radiées, qui sont solubles dans 10 parties d'eau, dans la même proportion d'alcool, et insolubles dans l'éther. Cette substance possède une saveur à la fois douceâtre, amère, nauséabonde et astringente. Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré en formant une liqueur d'un jaune verdâtre qui vire au bleu violacé ; la dissolution, étendue d'eau, prend une couleur améthyste.	La syringine se retire de l'écorce, des bourgeons et des feuilles du lilas (*Syringa vulgaris*). (MM. PETROZ et ROBINET.)
Tanghuine		Cette substance est cristallisable, incolore, efflorescente, amère, vénéneuse, fusible, soluble dans l'alcool et dans l'eau.	La tanghuine se rencontre dans les graines du tanghuin de Madagascar. (MM. O. HENRY et OLLIVIER.)
Taraxacine		La taraxacine forme des cristaux radiés, d'une saveur amère, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Cette substance est fusible ; elle se décompose lorsqu'on cherche à la volatiliser.	On extrait la taraxacine du suc laiteux du pissenlit (*Leontodon taraxacum*). (M. POLEX.)
Xanthopicrite		La xanthopicrite cristallise en aiguilles brillantes, d'un jaune verdâtre, qui sont inaltérables à l'air, inodores, amères, volatiles en partie, très-solubles dans l'alcool, moins solubles dans l'eau et insolubles dans l'éther. Les dissolutions saturées de xanthopicrite laissent déposer de la xanthopicrite lorsqu'on les mélange avec des dissolutions salines très-concentrées. Le chlorure d'or y produit un précipité brun qui contient de l'or. Les sécrétions salivaires augmentent sous l'influence de la xanthopicrite.	La xanthopicrite provient de l'écorce du clavalier jaune (*Xanthoxylum clava Herculis.*) (MM. CHEVALLIER et PELLETAN.)
Xanthoxyline		La xanthoxyline se présente en lamelles brillantes, qui sont insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. Cette substance possède une saveur aromatique qui rappelle celle de l'encens. Elle paraît azotée ?	La xanthoxyline est contenue dans le poivre du Japon (fruit du *Xanthoxylum piperatum*. (M. STENHOUSE.)

FERMENTATIONS.

Historique. — Le mot *fermentation* (dérivé de *fervere*, bouillir) a été d'abord employé pour désigner le mouvement intestin qui se produit dans la pâte exposée à une température de 15° à 20°. On a nommé *levain*, ou *ferment*, la pâte levée, parce que, introduite dans la pâte récente, elle en accélère la fermentation.

Les connaissances des anciens sur la fermentation étaient purement empiriques, sans que l'on puisse y retrouver aucune trace d'idée théorique. L'observation de la préparation du vin au moyen de la fermentation du jus de raisin remonte au delà des données historiques positives : les Égyptiens attribuent à Osiris, les Grecs à Bacchus, et les Israélites à Noé, le mérite de leur avoir appris à préparer le vin.

Il est probable, du reste, que les anciens, qui connaissaient l'art de faire le vin et le pain, remarquèrent l'analogie que présentent la transformation des liqueurs sucrées en liquides alcooliques et celle de la farine en pâte levée.

« On prépare maintenant le levain (*fermentum*), dit Pline, avec la farine ordinaire ; on en fait une pâte non salée, que l'on fait cuire comme une bouillie, après quoi on l'abandonne jusqu'à ce qu'elle s'aigrisse. Ordinairement, on se dispense de la faire cuire, et l'on se sert de la matière qui a été gardée dès la veille. On voit par là que la fermentation repose sur un principe aigre (*naturam acore fermentari*). »

Dans les écrits des alchimistes, comme Raymond Lulle, Petrus Bonus, Basile Valentin, Libavius, on trouve bien employés les termes *fermentum* et *fermentatio*, mais il est très difficile de se rendre compte du sens qu'ils attachaient à ces expressions, et de s'assurer si elles exprimaient les mêmes idées qu'actuellement.

Au XVII^e^ siècle, Van Helmont explique la digestion, les sécrétions et la plupart des maladies par la fermentation. Van Helmont et ses nombreux disciples n'admettent pas seulement la fermentation dans la pâte et les liqueurs sucrées, mais encore dans l'action des acides sur les alcalis carbonatés, dans l'efflorescence des minerais, dans l'altération de l'eau commune, dans celle des liquides animaux et des sucs végétaux extraits des corps vivants, soit qu'ils donnent de l'acide ou de l'alcali volatil, dans la germination, dans la maturation des fruits, etc.

Van Helmont voit donc des fermentations là où il observe un dégagement de chaleur qui ne va, que dans les cas extrêmes, jusqu'à produire du feu, comme cela arrive à certaines terres pyriteuses ou au foin humide ;

là où il existe un bouillonnement sans la présence du feu ; enfin là où des corps, en agissant l'un sur l'autre, éprouvent un grand changement dans leurs propriétés. L'ensemble de ces phénomènes n'est pas nécessaire pour constituer une fermentation ; un seul d'entre eux suffit ; il ne considère plus le bouillonnement comme un caractère essentiel de la fermentation, malgré l'étymologie de ce mot. Van Helmont attribue la fermentation à un *ferment*, qui agit sur la matière fermentescible en la dissolvant, qui lui imprime plusieurs de ses propriétés, et qui la fait passer par une suite d'états ou de formes, jusqu'à ce qu'elle soit enfin assez divisée pour être réduite en eau. D'après cette manière de voir, une matière sucrée devient successivement alcoolique, acide, et se résout en eau, que Van Helmont considère comme l'élément unique des plantes. On doit observer que l'idée de la dissolution était comprise dans celle de la fermentation. Enfin, Van Helmont prétend qu'un assez grand nombre d'animaux peuvent être engendrés par l'odeur des ferments aussi bien que par des êtres organisés de la même espèce.

C'est dans le même siècle, en 1680, qu'est faite la première observation microscopique de la levûre de bière, par le savant Leuwenhoeck : il la trouve formée d'une agglomération de très-petits globules sphériques ou ovoïdes, vésiculeux, qui en contiennent de plus petits, et dont il fixe le nombre à six. Il n'a aucun doute sur leur nature végétale, puisqu'il pense que ces globules de levûre tirent leur origine de ceux de la farine de blé, d'avoine ou de sarrasin, etc.

En 1659, Sylvius de le Boë compare le premier la fermentation et l'effervescence, et établit leur distinction.

En 1669, Mayow, dans son traité *De sal nitro et spiritu nitro-aereo*, examine l'action de l'air sur la fermentation, et appuie son raisonnement sur la putréfaction et la manière d'en préserver les substances qui peuvent en être atteintes.

Vers la même époque, Becher remarque une certaine analogie entre la fermentation et la combustion.

Au XVIII^e^ siècle, les idées de l'école de Van Helmont commencent à se modifier.

Ainsi, N. Lemery écrit que « la fermentation est une ébullition causée par des esprits qui, cherchant issue pour sortir de quelque corps, se rencontrent avec des parties terrestres et grossières qui, s'opposant à leur passage, font gonfler et raréfier la matière jusqu'à ce qu'ils en soient détachés. Or, dans ce détachement, les esprits divisent, subtilisent et séparent les principes, en sorte qu'ils rendent la matière d'une autre nature qu'elle n'était auparavant. Quoiqu'il y ait quelque différence entre l'effervescence et la fermentation, ajoute-t-il, néanmoins on confond ces sortes d'ébullitions et l'on ne fait point de scrupules de prendre l'une pour l'autre. »

Stahl ne regarde pas comme des fermentations les effervescences produites par l'action des acides sur les carbonates, les efflorescences des

pyrites et d'autres phénomènes que présentent les matières organiques. Il démontre que la fermentation diffère de la dissolution. Il établit plusieurs fermentations, dont il caractérise les espèces par les produits qu'elles donnent. Il distingue la *fermentation spiritueuse,* qui fournit l'alcool ; la *fermentation acide,* qui convertit l'alcool en acide acétique ; la *fermentation putride,* caractérisée par une production de sels volatils. Il considère ces fermentations comme trois périodes successives d'une même opération, tendant à simplifier la composition des corps susceptibles de l'éprouver, et non comme trois opérations absolument indépendantes l'une de l'autre. Cependant Stahl ne prétend pas que toutes les matières fermentescibles éprouvent successivement ces trois fermentations, car il reconnaît aux substances d'origine animale une disposition à éprouver plutôt la putréfaction que les fermentations spiritueuse et acide. Il admet que la présence de l'air et une certaine température sont nécessaires pour que la fermentation ait lieu, et que celle-ci peut s'établir seulement dans des corps formés de molécules huileuses, salines et terreuses. Cette composition, qu'il attribue aux végétaux, explique, selon lui, la disposition de ces corps à fermenter.

En résumé, pour Stahl, la fermentation est un mouvement intestin imprimé par un fluide aqueux à un composé d'un tissu lâche, qui divise les parcelles et les résout en leurs principes, dont il forme de nouvelles combinaisons. Le ferment n'est donc qu'une matière fermentée dont les parties *animées d'un certain mouvement,* le communiquent aux parties de la liqueur fermentescible qui leur sont analogues. L'action du ferment est donc, pour Stahl, comme M. Chevreul l'a fait parfaitement ressortir, purement *dynamique,* et rentre dès lors dans ce qu'on appelle aujourd'hui les *actions de présence.*

Boerhaave énonce les mêmes idées dans son *Traité de chimie,* sans y ajouter rien de remarquable, et, après avoir indiqué beaucoup de substances végétales susceptibles de fermenter, il dit : « On peut joindre aussi à ces simples le miel et le lait, relativement à la fermentation acéteuse ; les autres parties des animaux se pourrissent et ne peuvent fermenter, de même que tous les minéraux. »

De 1776 à 1779, Bucquet ne cesse de professer qu'il faut admettre de nouvelles fermentations, telles que la fermentation que subit la farine de froment ; la fermentation colorante qu'éprouvent les sucs de l'anil et du pastel. Il considère ces fermentations comme indépendantes les unes des autres.

Lavoisier est le premier qui définit nettement le phénomène de la fermentation, en détermine les conditions et en caractérise les produits. Il résume ainsi les conclusions de ses recherches : « Les effets de la fermentation se réduisent donc à séparer en deux portions le sucre, qui est un oxyde ; à oxygéner l'une aux dépens de l'autre pour former de l'acide carbonique ; à désoxygéner l'autre en faveur de la première pour en former une substance combustible qui est l'alcool ; en sorte que s'il était

possible de recombiner ces deux substances, l'alcool et l'acide carbonique, on reformerait du sucre.

En 1799, un savant italien, Fabroni, compare la levûre au gluten : « La fermentation, dit-il, n'est qu'une décomposition d'une substance par une autre, comme celle d'un carbonate par un acide, ou du sucre par l'acide oxalique. La matière qui décompose le sucre est une substance végéto-animale; elle siége dans des utricules particuliers, dans le raisin comme dans le blé. En écrasant le raisin, on mêle cette matière glutineuse en contact avec le sucre, comme si l'on versait un acide et un carbonate dans un vase; dès que les deux matières sont en contact, l'effervescence ou la fermentation y commence, comme cela a lieu dans toute opération de chimie. »

Fourcroy, qui admet cinq fermentations : les fermentations saccharine, vineuse, acide, colorante et panaire, repousse la proposition de Fabroni. « Je ferai remarquer, dit-il, que la substance glutineuse regardée par Fabroni comme l'espèce de ferment constant du sucre, ne paraît pas être la matière susceptible de cet effet, puisqu'il semble que la fécule, le mucilage, l'extractif, même en petite proportion, sont également capables de faire fermenter le corps sucré, comme on le voit dans les sirops et le miel pharmaceutiques. Il est vrai que Fabroni peut dire qu'il y a toujours plus ou moins de matière végéto-animale dans ces diverses substances, mais il manque à sa théorie d'avoir prouvé la présence de cette matière dans le moût de raisin et dans les sucres fermentescibles divers. »

En 1800, la Classe des sciences physiques et mathématiques propose pour sujet de prix : « Quels sont les caractères qui distinguent dans les matières végétales et animales celles qui servent de ferment de celles auxquelles elles font subir la fermentation? »

En 1803, Thenard résout le problème, dans un mémoire remarquable, où il prouve : 1° que la levûre est une matière azotée, donnant beaucoup d'ammoniaque à la distillation; 2° que la levûre perd son azote pendant l'acte de la fermentation, et finit par se transformer en produits solubles.

Un peu plus tard, Dœbereiner annonce que l'azote du ferment se retrouve dans la liqueur fermentée à l'état de sel ammoniacal.

Peu de temps après, la composition du sucre et de l'alcool est définitivement fixée par les analyses de Thenard, Gay-Lussac et de Saussure. Aussi Gay-Lussac peut-il représenter par une équation la fermentation alcoolique. « Si l'on suppose maintenant, écrit-il à M. Clément, que les produits fournis par le ferment puissent être négligés relativement à l'alcool et à l'acide carbonique, qui sont les seuls résultats sensibles de la fermentation, on trouvera qu'étant données 100 parties de sucre, il s'en convertit pendant la fermentation 51,34 en alcool et 48,66 en acide carbonique. » Ces quelques lignes de Gay-Lussac fixèrent l'opinion des chimistes. Néanmoins il s'y cache une erreur qui fut très-judicieusement

mise en lumière par MM. Dumas et Boullay en 1828. Ces habiles chimistes firent voir que les nombres de Gay-Lussac ne sont vrais que pour les sucres de la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$, tandis que Gay-Lussac les appliquait au sucre de canne. De là cette conséquence très-bien indiquée par MM. Dumas et Boullay, que le sucre de canne ne peut fermenter sans assimiler les éléments d'une molécule d'eau. Deux années après, M. Dubrunfaut alla plus loin, et reconnut expérimentalement que le sucre de canne, avant de fermenter, se transforme en sucre incristallisable.

Dans un mémoire publié en 1810, Gay-Lussac, cherchant à se rendre compte des procédés de M. Appert pour la conservation des substances végétales et animales, remarque que du moût de raisin qui avait été conservé sans altération pendant une année entière, entrait en fermentation quelques jours après avoir été transvasé. Ce fait, dû à M. Appert, conduisit Gay-Lussac aux expériences que tout le monde connaît, et desquelles il résulte que l'oxygène est nécessaire pour commencer la fermentation, qu'il ne l'est point pour la continuer.

En 1825, M. Colin, partant des faits isolés, fait connaître que plusieurs matières animales, notamment la pâte de farine de gluten, la viande de bœuf, le blanc d'œuf, le fromage, l'urine, la colle de poisson, le sang, mais surtout l'eau de lavage des levûres de bière ou de raisin ou leur extrait, peuvent déterminer la fermentation alcoolique dans les liqueurs sucrées.

Vers la même époque, M. Desmazières, dont nous citerons seulement les expériences au point de vue historique, attendu qu'elles ne s'appliquent pas à la levûre proprement dite, décrit avec un grand soin la pellicule qui recouvre la surface de la bière, et que Persoon avait désignée sous le nom de *Mycoderma cerevisiæ*. Il croit reconnaître que ces mycodermes sont animés de mouvements particuliers, et les range parmi les infusoires. Mais, en 1828, Brown démontre qu'il ne faut pas confondre le mouvement de ces globules avec un mouvement vital réel. « Les particules extrêmement délicates de la matière solide, dit Brown, soit qu'on les obtienne de substances organiques ou inorganiques, lorsqu'elles sont suspendues dans l'eau ou dans quelque autre fluide aqueux, présentent des mouvements qui, d'après leur irrégularité et leur indépendance apparente, ressemblent, à un degré remarquable, aux mouvements les moins rapides de quelques-uns des animalcules infusoires les plus simples. » Ce sont ces mouvements qui ont induit M. Desmazières en erreur.

En 1838, Cagniard-Latour reprend les travaux de Leuwenhoeck et démontre que la levûre constitue une espèce végétale qui ne périt point par un refroidissement considérable non plus que par le manque d'eau. Le végétal n'agit, d'après Cagniard-Latour, sur une dissolution de sucre qu'autant qu'il est en état de vie ; d'où il conclut que c'est par quelque effet de la végétation qu'il se dégage de l'acide carbonique, et que la levûre transforme cette solution en liqueur spiritueuse.

A la même époque, Turpin étudie également le ferment. Il le décrit

comme un végétal formé de tigellules cuticulées pouvant se reproduire, soit par des globules vésiculaires primitifs provenant de tissus organiques, soit par la désarticulation des tigellules.

Il croit que les petits végétaux levûriens ne peuvent se développer que dans une liqueur sucrée, et définit la fermentation : « Association d'eau et de corps vivants, se nourrissant et se développant, par absorption, de l'une des parties du sucre, et en isolant, soit l'alcool, soit l'acide acétique. » Pour Turpin, la fermentation est un phénomène physiologique.

M. Liebig ne peut pas admettre ces conclusions, et soutient que le ferment est une substance altérable qui se décompose et excite la fermentation par suite de l'altération qu'elle éprouve elle-même en ébranlant par communication et en désassemblant le groupe moléculaire de la matière fermentescible.

Berzelius attribue au ferment une force particulière, la *force catalytique*, qui le rend propre à déterminer par sa seule présence, sans l'intervention de ses éléments, le dédoublement de la substance fermentescible.

M. Mitscherlich étudie aussi le ferment, le décrit comme un être organisé, mais il admet également que ce corps n'agit sur les liqueurs fermentescibles que par sa présence.

En 1841, MM. Boutron et Fremy publient un travail sur la *fermentation lactique* qui conduit aux conséquences suivantes :

1° Un ferment étant de sa nature éminemment altérable, éprouve, pendant la fermentation, une série de modifications successives qui donnent naissance à autant de ferments différents : ces nouveaux agents peuvent faire subir aux corps fermentescibles des transformations qui correspondent aux états de modifications du ferment.

2° Lorsqu'on veut étudier les changements qu'un ferment fait éprouver à un corps, il faut tenir compte de l'état du ferment que l'on emploie et s'assurer que pendant l'opération, le ferment n'éprouve pas de modification sensible : dans ce cas, le dédoublement est simple et peut être seulement représenté par une formule.

3° Si, au contraire, on n'a pas su se rendre maître de l'altération des ferments, au lieu d'observer le résultat de l'action d'un seul ferment sur une matière organique, on se trouve en présence de plusieurs fermentations parallèles; on obtient alors des produits complexes provenant de l'action d'une série de ferments agissant chacun différemment sur les matières fermentescibles.

4° MM. Boutron et Fremy ont appliqué les principes précédents à l'étude de la fermentation du lait : ils ont reconnu que sous l'influence d'un corps alcalin, comme le carbonate de chaux, le sucre de lait éprouve une simple transformation isomérique et se change uniquement en acide lactique; tandis que sous d'autres influences, le sucre de lait donne naissance à la fermentation alcoolique ou bien à une série de fermentations qui sont dues à des transformations nombreuses que le sucre de lait subit par l'action des nouveaux ferments qui se sont produits.

En 1843, MM. Pelouze et Gélis, répétant les expériences de M. Fremy, qui prouvent que le sucre peut se changer en acide lactique sous l'influence de certaines membranes animales, et celles de MM. Boutron et Fremy sur la fermentation lactique, reconnaissent que si quelquefois la transformation du sucre de lait en acide lactique est simple et complète, souvent aussi elle devient effervescente comme la fermentation alcoolique : on retrouve alors constamment l'hydrogène libre parmi les produits gazeux de la réaction, et, à la place du sucre qui disparaît, on constate la production de l'acide butyrique.

MM. Pelouze et Gelis montrent que cette réaction est due à une véritable *fermentation butyrique*, et déterminent les conditions les plus favorables à la production de cet acide.

A la suite des fermentations alcoolique, lactique, butyrique, sont venues successivement se ranger d'autres fermentations, comme la fermentation visqueuse, amygdalique, sinapisique, etc., etc.

La fermentation qui n'exprimait autrefois que le dédoublement du sucre en alcool et en acide carbonique par l'action de la levûre de bière, s'est donc étendue aux modifications variées que des corps fermentescibles divers peuvent éprouver sous l'influence des différents ferments.

En 1837, M. le docteur Schwann avait montré que lorsqu'on soumet des substances organiques à l'action de l'air qui a passé au travers d'un tube chauffé au rouge, celles-ci ne fermentent pas, et il arrivait à cette conclusion que ce n'est pas l'oxygène, ou du moins l'oxygène seul, de l'air atmosphérique qui les occasionne, mais un principe renfermé dans l'air ordinaire, et que la chaleur peut détruire.

Les expériences de M. le docteur Schwann ont été répétées et confirmées par MM. Ure et Helmholtz.

M. Schultze, au lieu de calciner l'air avant de le mettre au contact des conserves d'Appert, le faisait passer à travers des réactifs chimiques : potasse et acide sulfurique concentrés. En 1854-1859, MM. Schroeder et Dusch imaginent de filtrer l'air avec du coton.

Les expériences de MM. Schwann, Schultze, Schroeder et Dusch démontrent donc l'existence dans l'air atmosphérique d'un principe inconnu qui, d'après ces observateurs, serait la condition de la vie dans les infusions.

Pour rechercher si la levûre est réellement organisée, M. Lüdersdorff fait un essai comparatif avec deux levûres : l'une, broyée sur un verre dépoli, de manière que le microscope n'y décèle plus de texture globulaire ; l'autre, non soumise à ce traitement. Il met ces levûres en contact avec une dissolution de glucose : la première ne détermine aucune fermentation apparente, tandis que le liquide renfermant la seconde fermente immédiatement, avec dégagement abondant d'acide carbonique. Cette expérience semble ne laisser aucun doute sur la nature organisée de la levûre. Mais M. Schmidt répète l'expérience et tire une conclusion toute différente. Suivant ce chimiste, la levûre triturée con-

stitue un ferment altéré pendant la trituration qui multiplie les points de contact avec l'air; au lieu de déterminer la fermentation alcoolique, il transforme le glucose en acide lactique presque sans dégagement de gaz. Le ferment n'a donc pas été détruit, il a changé de nature.

MM. Andral et Gavarret font des expériences qui les conduisent à admettre, dans la levûre, deux espèces de germes : l'une, susceptible de déterminer la fermentation et constituée par une masse grisâtre formée de vésicules agglomérées d'un assez gros volume, mais sans aucune trace de bourgeonnement; l'autre est le premier rudiment d'un végétal qui se développe dans tous les liquides albumineux acides et ne joue aucun rôle dans le phénomène de la fermentation.

M. Bouchardat émet l'opinion que, dans beaucoup de cas, des fermentations peuvent s'effectuer sans production de globules de levûre, et il appuie cette opinion sur la transformation de l'amidon en glucose sous l'influence de la diastase.

M. Wagner constate que, dans une fermentation, le dégagement d'acide carbonique a lieu en même temps que l'apparition des globules de levûre.

M. Maumené attribue la fermentation du jus de raisin à deux principes différents : l'un azoté, la *zyméprotéine*, l'autre non azoté, l'*amylon*. Au contact de l'air, les deux principes qui étaient réunis, se séparent et forment des globules de levûre qui, en présence de la liqueur composée de deux sucres différents, oxydent l'un pour former de l'acide carbonique aux dépens de l'autre : ce dernier, ayant ainsi perdu de l'oxygène, gagne de l'hydrogène et se transforme en alcool.

M. Berthelot ayant reconnu que la glycérine, la mannite, la dulcite, la sorbine, le sucre de lait, le sucre de canne et le glucose, appartiennent à une même catégorie de composés organiques, caractérisée par une composition, par des qualités physiques et par des fonctions chimiques analogues, est conduit à chercher s'il ne serait pas possible de faire éprouver à la glycérine, à la mannite, etc., les mêmes phénomènes de fermentation que manifestent les sucres proprement dits, et, principalement, de provoquer dans tous ces corps la fermentation alcoolique. Il réussit en effet à faire fermenter directement la glycérine, la mannite, la dulcite et la sorbine. Cette fermentation est accompagnée, en général, d'un dégagement d'hydrogène, ce qui est une conséquence de la composition de ces corps fermentescibles. Il a également provoqué la fermentation lactique et la fermentation butyrique de plusieurs de ces mêmes substances.

En poursuivant ces expériences, M. Berthelot a été conduit à chercher si les conditions des phénomènes précédents, conditions très-distinctes de l'emploi de la levûre, pourraient déterminer la transformation alcoolique des sucres proprement dits, celle du sucre de lait, celle enfin de diverses substances métamorphosables en sucre sous l'influence des acides, telles que la gomme et l'amidon. Il reconnaît, en effet, que la fermentation alcoolique de ces derniers corps se produit dans les mêmes circonstances.

M. Pasteur publie, dans ces derniers temps, plusieurs mémoires sur les fermentations, qui l'ont conduit à cette conclusion générale, que toutes les fermentations proprement dites, visqueuse, lactique, butyrique, la fermentation de l'acide tartrique, de l'acide malique, de l'urée....., sont toujours corrélatives de la présence et de la multiplication d'êtres organisés.

« Loin que l'organisation de la levûre de bière, dit M. Pasteur, soit une chose gênante pour la théorie de la fermentation, c'est par là, au contraire, qu'elle rentre dans la loi commune, et qu'elle est le type de tous les ferments proprement dits. Selon moi, les matières albuminoïdes ne sont jamais des ferments, mais l'aliment des ferments. Les vrais ferments sont des êtres organisés.

» Cela posé, les ferments prennent naissance, on le sait, par le fait du contact des matières albuminoïdes et du gaz oxygène. Dès lors, de deux choses l'une : les ferments des fermentations proprement dites étant organisés, si l'oxygène seul, en tant qu'oxygène, leur donne naissance par son contact avec les matières azotées, ces ferments sont des générations spontanées; si ces ferments ne sont pas des êtres spontanés, ce n'est pas en tant qu'oxygène seul que ce gaz intervient dans leur formation, mais comme excitant d'un germe apporté en même temps que lui, ou existant dans les matières azotées ou dans les matières fermentescibles. Au point où je me trouvais de mes études sur les fermentations, je devais donc me former une opinion sur la question des générations spontanées. J'y rencontrerais peut-être une arme puissante en faveur de mes idées sur les fermentations proprement dites. »

L'expérience a conduit M. Pasteur, ainsi que nous le verrons plus loin, à admettre la seconde des deux hypothèses relativement au rôle de l'oxygène dans la fermentation, et à se ranger parmi les adversaires de la génération spontanée.

Les recherches de M. Pasteur sur la fermentation alcoolique le conduisent à reconnaître :

Que la glycérine et l'acide succinique sont des produits constants de la fermentation alcoolique; que les éléments de l'acide succinique et de la glycérine sont empruntés aux sucres, et que la levûre n'y prend aucune part; que la glycérine, l'acide succinique, l'alcool et l'acide carbonique ne sont pas les seuls produits de la fermentation alcoolique.

Que l'acide lactique, pas plus que l'acide acétique, n'est un produit de la fermentation alcoolique; que, lorsqu'on trouve de l'acide acétique, c'est que le liquide fermenté a eu le contact de l'air dans des conditions toutes particulières; quant à l'acide lactique, c'est un produit accidentel.

En ce qui concerne la levûre, M. Pasteur démontre :

Que l'azote de la levûre ne se transforme jamais, ainsi que Thenard l'avait admis, en ammoniaque pendant la fermentation alcoolique; loin qu'il se forme de l'ammoniaque, celle que l'on ajoute, peut même disparaître.

Qu'il peut y avoir reproduction de levûre dans un milieu formé de sucre, d'un sel ammoniacal et de phosphates.

Que, dans toute fermentation alcoolique, une partie du sucre se fixe sur la cellulose à l'état de levûre.

Que, dans toute fermentation alcoolique, une partie du sucre se fixe sur la levûre à l'état de matières grasses.

L'étude de la fermentation lactique a permis à M. Pasteur d'isoler un ferment particulier, une levûre lactique, toujours présente quand le sucre devient acide lactique, et lui a fait voir que, si toute matière plastique azotée peut transformer le sucre en acide lactique, c'est qu'elle est pour le développement de ce ferment un aliment convenable.

M. Pasteur, poursuivant ses études des diverses fermentations, a reconnu :

Que le ferment propre à la fermentation butyrique était organisé et de nature animale, qu'il était constitué par des infusoires.

Que la fermentation acétique est déterminée par des plantes cryptogamiques du genre *Mycoderma*, qui possèdent la faculté de porter l'action comburante de l'oxygène de l'air sur une foule de matières organiques, les sucres, les acides organiques, divers alcools, les matières albuminoïdes, et qui, déterminant ainsi la combustion de l'alcool, le transforment en acide acétique.

M. Pasteur a en outre isolé le ferment qui détermine la production de la fermentation visqueuse.

M. Pouchet considère bien la levûre comme un être organisé, mais il admet que sa génération est spontanée. Voici comment il s'exprime à ce sujet : « Depuis les travaux de MM. Cagniard-Latour, Schwann, Mitscherlich et Pasteur, on professe généralement que chaque grain de levûre représente un végétal complet, une espèce d'algue, le *Cryptococcus cerevisiæ*, qui se reproduit par gemmation ; chaque individu n'étant qu'une sorte de vésicule mère, de la surface de laquelle naissent des bourgeons qui s'en séparent après avoir acquis un certain développement. » D'après M. Pouchet, ces diverses assertions constituent autant d'erreurs, et les faits suivants doivent seuls être admis :

Les corps organisés diversiformes qui apparaissent dans les liqueurs en fermentation, telles que la bière et le cidre, auxquels on donne les noms de *levûre*, ne représentent nullement une plante complète, et ne sont en réalité que des semences ou spores spontanées de divers végétaux inférieurs. On met ce fait hors de doute par la plus simple et la plus irrécusable observation. Lorsqu'ils se trouvent dans les circonstances convenables, on voit, en effet, les grains de levûre germer à l'instar des spores de cryptogames. A l'une de leurs extrémités apparaît une petite tige qui s'allonge peu à peu, se cloisonne, se ramifie et se couvre de fructifications.

Dans la fermentation du cidre, le champignon microscopique qui se produit ainsi, est une espèce d'*Aspergillus* dont les ramifications forment

parfois un immense réseau arachnoïde qui envahit momentanément tout le liquide. C'est ce réseau qui souvent contribue à le troubler, et c'est quand il se détruit que celui-ci reprend enfin sa transparence. Les spores de la levûre ne se reproduisent nullement par gemmation ; et, pour le prouver, il suffit de dire qu'elles apparaissent normalement dans certains liquides fermentescibles, dans lesquels on n'en a mis aucune, ce qui a lieu en particulier dans la fermentation du cidre et de la bière. On prend un litre de décoction d'orge germée, et l'on y ajoute de la levûre de bière ; on agite le mélange pendant quelques minutes, puis on passe la liqueur à travers quatre filtres. Elle sort parfaitement limpide, et ne contient pas un seul grain de levûre. Au bout d'un temps qui varie selon la température, une fermentation énergique se manifeste, et il se dépose dans le vase une grande quantité de levûre. Celle-ci, conséquemment, n'a pu provenir de la gemmation d'êtres qui n'existaient point dans le liquide où elle apparaît. On a pris pour une gemmation l'accolement accidentel de petits grains de la levûre aux gros. Cet accolement est dû à ce que les spores ont leur surface recouverte d'une sécrétion glutineuse qui y accole les jeunes quand celles-ci viennent à les toucher. On distingue très bien, à sa réfrangibilité spéciale, la zone qui forme cette sécrétion à la surface de la levûre. La sécrétion de ce fluide gélatineux paraît principalement se produire aux extrémités des spores, lorsque celles-ci sont ovoïdes; aussi c'est fréquemment vers ces extrémités que les spores en voie de développement adhèrent à celles qui sont totalement développées.

Les corps auxquels on donne le nom de *levûre*, dans le cidre, ne sont donc, en dernière analyse, d'après M. Pouchet, que les semences d'un végétal élémentaire ; et il est évident que ces spores se forment spontanément dans les liqueurs en fermentation. Un fait qui suffirait seul pour établir la genèse spontanée de la levûre, c'est l'hybridité que l'on observe sur la levûre produite en mêlant ensemble certaines liqueurs en fermentation. On ne peut pas, sans doute, prétendre que les levûres hybrides avaient leurs spores en suspension dans l'atmosphère, attendant le moment où l'expérience devait se produire. Ainsi, en mêlant des parties égales de bière sans levûre et de cidre, on obtient une levûre absolument hybride, n'étant nullement celle de l'un ou de l'autre de ces deux liquides. En suivant pas à pas l'évolution de la levûre du cidre, depuis le moment où elle commence à poindre jusqu'à celui où elle termine son existence, on s'est convaincu qu'elle ne représentait ni une plante, ni un animal, mais que c'était simplement une semence de *mucorinée*, dont la vie se manifeste et s'achève dans les liqueurs fermentescibles. Enfin, on peut être certain que cette levûre n'est que la graine d'une espèce d'*Aspergillus*, car on peut suivre toutes les phases de son développement depuis son apparition jusqu'à sa parfaite fructification. L'embryon forme d'abord une petite éminence ou mamelon à l'une de ses extrémités ; peu de temps après, la jeune tige fait saillie : elle est d'abord simple,

tubuleuse, granuleuse à l'intérieur, et dépourvue de cloisons. La tige, en s'allongeant, se cloisonne et se ramifie. Quand elle a acquis environ $0^{mm},15$, la spore, épuisée par la germination, se fane et tombe. Plus tard, enfin, cet *Aspergillus*, en se multipliant dans la liqueur, y forme une sorte de réseau sur lequel, de place en place, on rencontre une fructification de forme extrêmement variée, et qui a fait donner à cette mucorinée le nom d'*Aspergillus polymorphus*. Les spores spontanées d'où sort la plante ne ressemblent nullement à celles qui croissent sur les conceptacles. Les spores spontanées sont beaucoup plus volumineuses et tombent au fond de la liqueur, tandis que les spores des conceptacles, considérablement plus petites, plus légères, viennent flotter à sa surface. Enfin, on surprend en germination autant de spores spontanées qu'on le veut, tandis que jamais on n'a vu germer une spore provenant de la plante. Ainsi donc, c'est ici la spore spontanée qui produit le végétal, tandis que les spores engendrées par les conceptacles de celui-ci ne produisent rien.

On voit, par ce résumé historique, que la fermentation a donné lieu à des travaux nombreux qui vont nous permettre d'étudier actuellement les différentes fermentations.

DES DIFFÉRENTES FERMENTATIONS.

Les fermentations sont des métamorphoses que les principes immédiats contenus dans les tissus des êtres organisés sont susceptibles d'éprouver, mais qui sont indépendantes des actions réciproques que l'affinité proprement dite serait capable de développer entre ces principes. Toutes exigent le concours de deux matières : l'une dite *fermentescible ;* l'autre *azotée,* qui est toujours une substance albuminoïde.

Suivant les uns, ces matières albuminoïdes éprouvent, lorsqu'elles ont été exposées au contact de l'air, une altération profonde, une oxydation particulière, de nature inconnue, qui leur donne le caractère de *ferment,* et leur permet d'agir ensuite, par leur contact, sur les matières fermentescibles. Dans cette manière de voir, ce n'est pas parce qu'elle est organisée que la levûre de bière est active, c'est parce qu'elle a été au contact de l'air. C'est la portion morte de la levûre, celle qui a vécu et qui est en voie d'altération, qui agit sur le sucre.

Suivant d'autres, il existe une relation entre l'organisation du ferment et son action sur les corps fermentescibles. La présence et la multiplication d'êtres organisés est indispensable à la production de la fermentation. Les matières albuminoïdes ne sont jamais des ferments, mais sont les aliments des ferments ; les vrais ferments sont des êtres organisés.

Quoi qu'il en soit, les ferments sont des matières spéciales, organisées suivant les uns, non organisées suivant les autres, agissant sous un poids très-faible sur les corps fermentescibles.

Les fermentations peuvent avoir lieu dans les organes des êtres vivants ou dans des milieux purement artificiels, et donner naissance aux phénomènes les plus variés.

C'est ainsi que le jus du raisin, abandonné à lui-même, ne tarde point à changer de nature : de doux et sucré qu'il était d'abord, il acquiert une saveur et une odeur nouvelles, en devenant du vin ; puis le vin, à son tour, peut s'aigrir et se transformer en vinaigre.

Telles sont encore les métamorphoses des amandes amères. Inodores par elles-mêmes, ces amandes, broyées avec un peu d'eau, ne tardent pas à dégager l'odeur pénétrante de l'essence qui porte leur nom : elles acquièrent en même temps des propriétés vénéneuses que leurs principes immédiats, envisagés isolément, ne possédaient point dans leur état primitif.

Aux phénomènes de fermentation paraissent se rattacher la plupart des observations relatives à la décomposition spontanée des tissus végétaux et animaux, à l'érémacausie ou pourriture sèche des végétaux, à la gangrène des animaux, aux transformations successives en vertu desquelles les matières animales abandonnées à elles-mêmes se putréfient, et, par une suite de décomposition, se trouvent ramenées finalement à l'état d'acide carbonique, d'ammoniaque, d'eau et de matières minérales. La fermentation peut aussi faire comprendre les altérations spontanées des matières végétales, soit qu'elles se détruisent complétement, soit que, dans la suite graduée de leurs métamorphoses, elles s'arrêtent à des termes intermédiaires, tels que la tourbe, le lignite, le gaz des marais, etc.

La digestion des animaux a même été regardée comme le résultat d'une série de fermentations : les aliments amylacés deviennent solubles sous l'influence de la salive et des liquides intestinaux ; les corps gras neutres s'émulsionnent sous l'influence du suc pancréatique ; enfin, les aliments azotés se désagrégent par l'action de la pepsine, matière spéciale au suc gastrique. Tous ces effets paraissent dus à des fermentations spéciales. La maturation des fruits résulte aussi des transformations successives de principes immédiats modifiés en vertu de certaines fermentations. Enfin, il est probable que l'action des venins et des miasmes sur les êtres vivants, ainsi que le développement de la plupart des maladies contagieuses, rentre dans la même catégorie de phénomènes.

On voit que, parmi les phénomènes qui touchent aux transformations de la matière contenue dans les êtres vivants, soit pendant leur vie, soit après leur mort, il en est peu qui ne participent plus ou moins des fermentations.

Les métamorphoses que les substances fermentescibles subissent sous l'influence des ferments sont donc de différentes natures : il peut se produire ainsi des dédoublements, des hydratations, des déshydratations, des transformations isomériques, des phénomènes d'oxyda-

tion, etc., etc., ce qui donne naissance à différentes fermentations que M. Berthelot a classées de la manière suivante :

1° *Fermentations par dédoublement.*

Fermentation des corps gras.
Id. des glucosides.
Id. des éthers.
Id. des amides.

2° *Fermentations par hydratation.*

Fermentation maltosique.
Id. galactosique du sucre de lait.

3° *Fermentations par déshydratation.*

Fermentation visqueuse.

4° *Fermentations isomériques.*

Fermentation dextrinique de l'amidon.

5° *Fermentations alcooliques.*

Fermentation des glucoses } par la levure.
Id. du sucre de canne }
Id. des glucoses et du sucre de canne par des matières azotées.
Id. du sucre de lait.
Id. de l'amidon et de la gomme.
Id. de la sorbine.
Id. de la glycérine.
Id. de la mannite.
Id. de la dulcite.

6° Fermentations secondaires.

Fermentations lactiques.

Fermentation du glucose.
Id. de la sorbine.
Id. du sucre de canne
Id. du sucre de lait.
Id. de la mannite.
Id. de la dulcite.

7° *Fermentations butyriques.*

Fermentation des sucres.
Id. de la mannite.
Id. de l'acide lactique.
Id. de l'acide tartrique.
Id. de l'acide citrique.
Id. de l'acide mucique.

8° *Fermentations acétique et analogues (érémacausies).*

9° *Fermentation mannitique des glycérines et des sucres.*

10° *Fermentation saccharine de la mannite et de la glycérine.*

FERMENTATION ALCOOLIQUE.

La fermentation alcoolique est une transformation qu'éprouvent les sucres sous l'influence de la levûre de bière ou d'une autre substance azotée pouvant jouer le même rôle. Elle est caractérisée par la formation de l'alcool et par un dégagement d'acide carbonique.

Les matières sucrées susceptibles d'éprouver la fermentation alcoolique par l'action de la levûre de bière peuvent se diviser en deux groupes :

1° Le premier groupe comprend les divers glucoses et le sucre de canne, qui, sous l'influence de la levûre de bière, fermentent rapidement en donnant de l'alcool et de l'acide carbonique comme produits principaux de décomposition :

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} = \underbrace{2C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{2C^2O^4}_{\text{Acide carbonique.}}.$$

2° Dans le second groupe se trouvent d'autres matières sucrées qui ne fermentent au contact de la levûre qu'après avoir subi l'action des acides qui les changent en glucoses. Le sucre de lait, le tréhalose, le mélézitose, etc., sont dans ce cas.

Des substances azotées, distinctes de la levûre de bière, peuvent également exciter la fermentation alcoolique dans les matières précédentes. Leur application est alors beaucoup plus générale que celle de la levûre.

Ces substances azotées peuvent agir :

1° Sur des sucres directement fermentescibles au contact de la levûre ;

2° Sur des sucres qui ne jouissent point de cette propriété, mais qui l'acquièrent sous l'influence des acides ;

3° Sur des principes isomériques, tels que la sorbine ;

4° Sur des hydrates de carbone distincts des sucres, mais susceptibles d'être changés en glucose par l'action des acides ;

5° Enfin sur des principes sucrés qui renferment un excès d'hydrogène, tels que la mannite, la dulcite et la glycérine. Quand les trois dernières substances fermentent, l'acide carbonique et l'alcool sont accompagnés d'un dégagement d'hydrogène :

$$\underbrace{C^{12}H^{14}O^{12}}_{\text{Mannite.}} = \underbrace{2C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + 2C^2O^4 + H^2.$$

$$\underbrace{C^6H^8O^6}_{\text{Glycérine.}} = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + 2C^2O^4 + H^2.$$

(M. Berthelot.)

Il existe donc plusieurs variétés de fermentations alcooliques dis-

tinctes par la nature des principes fermentescibles et par celle des ferments.

Nous commencerons par étudier le principal ferment alcoolique, qui est la levûre de bière.

DE LA NATURE ET DU RÔLE DE LA LEVÛRE DE BIÈRE DANS LA FERMENTATION.

NATURE DE LA LEVÛRE.

La levûre de bière se présente sous la forme d'une bouillie écumeuse, grise, mêlée de grumeaux noirâtres; elle exhale une odeur caractéristique; sa saveur est amère et sa réaction acide. Cette substance a été étudiée par un grand nombre de micrographes.

Leuwenhoeck est le premier observateur qui s'en soit occupé; vers l'année 1680, il trouva que la levûre était formée d'une agglomération de très-petits globules sphériques ou ovoïdes, vésiculeux, qui en contenaient de plus petits, dont il fixait le nombre à six. Il n'eut aucun doute sur leur nature végétale, puisqu'il pensait que ces globules de levûre prenaient leur origine de la farine, du blé, de l'orge, etc.

En 1799, Fabroni annonce : « Que la matière qui décompose le sucre, est la substance végéto-animale ; elle siége dans des utricules particuliers, dans le raisin comme dans le blé. »

En 1838, Cagniard-Latour, ainsi que nous l'avons déjà indiqué dans la partie historique, a fait sur la levûre de bière un grand nombre d'observations.

La levûre de bière, suivant ce savant, est un amas de petits corps globuleux susceptibles de se reproduire, conséquemment organisés, et non une substance simplement organique ou chimique, comme on le supposait. « Ces corps, dit Cagniard-Latour, paraissent appartenir au règne végétal, et se régénérer de deux manières différentes ; en outre, ils semblent n'agir sur une dissolution de sucre qu'autant qu'ils sont en état de vie. »

Turpin confirme les observations de Cagniard-Latour, et pour démontrer la nature véritable de la levûre, il cherche à établir sa place dans les espèces végétales. Après avoir décrit ses caractères botaniques et admis qu'elle représente une des phases intermédiaires du développement de certains végétaux, il précise la nature des cryptogames qu'elle fournit en se développant, et celle des végétaux dont elle tire son origine. Les premiers appartiennent à plusieurs espèces distinctes, comme on peut le reconnaître en cultivant la levûre : ce sont le *Penicillium glaucum*, diverses espèces de *Mucor*, de *Sporotrichum*, etc. Réciproquement, on peut ensemencer une dissolution de sucre renfermant une matière azotée et y introduire les spores de divers végétaux microscopiques. Les uns, tels que le *Penicillium glaucum*, plusieurs espèces de *Mucor* et d'*Ascophora*,

l'*Ustilago carbo*, le *Stachyldium pulchrum*, l'*Uredo rosæ*, le *Phragmidium incrassatum*, le *Torula fructigena*, etc., développent dans cette dissolution des globules de levûre et une fermentation, tandis que d'autres, tels que les spores des agarics, des bolets, ne produisent pas de fermentation. Pour rendre les résultats plus décisifs, on peut chauffer à 100° la liqueur sucrée, en y plaçant un petit tube scellé qui contient les spores sèches. Après le refroidissement, on abandonne la liqueur à elle-même : aucune fermentation ne s'y développe; si l'on brise le tube, les spores se répandent dans la liqueur et la fermentation se manifeste.

Turpin résume ainsi son travail sur la levûre de bière : « Toutes les levûres naissent ou tirent leur origine des tissus organiques d'où elles s'isolent, après la vie d'association de ces tissus, sous forme de globulins, souvent invisibles au microscope au moment de leur dissociation, comme ceux, par exemple, de l'albumine de l'œuf, du jus filtré de raisin, de prune, de pomme, de groseille, etc., qui n'apparaissent que quelque temps à la surface des liquides sucrés, sous la forme de légères pellicules composées de la réunion d'un nombre prodigieux de globulins qui n'ont guère alors que $\frac{1}{800}$ de millimètre, et qui, en raison de cette extrême ténuité, jouissent d'un mouvement de fourmillement prononcé.

« Ces globulins, doués chacun d'un centre vital particulier, sont autant de corps producteurs, autant de séminules de diverses espèces de mucédinées qui n'attendent que des milieux convenables à leur nature pour se développer : l'eau, le sucre, une certaine température et le contact plus ou moins grand de l'air et de l'oxygène leur offrent toujours des circonstances favorables à leur développement.

Tous les globules qui ont été observés, n'ont commencé à germer qu'après avoir atteint l'état d'un globule vésiculaire du diamètre de $\frac{1}{100}$ de millimètre, époque à laquelle poussent leurs tigelles articulées, simples ou rameuses.

Les levûres produites, soit par les globules vésiculaires primitifs, soit par la désarticulation de ceux dont se composent les tigellules, paraissent assez semblables en ce qu'elles sont toujours des masses, sèches ou molles, composées par simple agglomération de séminules reproductives, sphériques, ovoïdes ou légèrement pyriformes; elles ne diffèrent que par leur qualité ou leur propriété de faire fermenter plus ou moins activement le liquide sucré dans lequel elles se trouvent plongées : ces masses de levûre, comme corps reproducteurs végétaux, sont comparables à un tas de blé, de millet ou toute autre graine.

Des études microscopiques faites sur le périsperme de l'orge ont amené à reconnaître que les très-petits globules de la fécule, et peut-être les nombreux globulins échappés des gros globules crevés, étaient la source ou l'origine de la levûre de bière et de toutes les végétations qui résultent successivement, et par voie de génération, des globules séminulifères de celle-ci, c'est-à-dire depuis la levûre primitive du moût jusqu'au *Mycoderma cerevisiæ* le plus achevé.

Les globulins provenant du périsperme de l'orge, ayant déjà végété et grossi pendant le travail de la décoction ou de la trempe, se trouvent, dans ce liquide, assez développés pour pouvoir être considérés comme de la levûre nouvelle et primitive : ils sont bien plus nombreux dans le moût. Ce sont alors de véritables séminules vésiculaires remplies de globulins très-vraisemblablement reproducteurs de l'espèce, séminules qui n'attendent plus que l'occasion de germer et de végéter sous la forme d'une mucédinée. Si l'on abandonne à lui-même du moût de bière composé d'eau, de matière mucilagineuse, de sucre, de séminules globuleuses de levûre, d'huile essentielle aromatique, du principe amer ou lupuline du houblon et des globules morts de cette dernière, ce moût fermente faiblement, le sucre se décompose avec lenteur, l'alcoolisation se fait incomplétement, et l'on obtient une mauvaise bière qui tourne très-promptement. Si, au nombre des séminules primitives de la levûre naturelle qui se trouve dans le moût, on en ajoute une certaine quantité d'autres obtenues par la récolte précédente, c'est-à-dire par une des dernières cuvées, ces nombreux auxiliaires activent le travail de la fermentation : sept ou huit heures suffisent pour qu'elle s'accomplisse ; le gaz acide carbonique se dégage des petits végétaux, et s'élève abondamment sous forme de bulles et d'écume ; le sucre est bientôt converti en alcool, et, dans ce cas, la bière est de bonne qualité. Cette addition de levûre, qui consiste en des milliards de séminules, est un véritable ensemencement dans un milieu qui est le moût. Les nouvelles séminules, versées dans la cuve à fermentation et réunies à celles qui s'y trouvaient déjà, germent et se développent en autant de petits végétaux moniliformes, composés de cinq ou six articles, avec tendance à la ramescence. La durée de l'existence de ces petits végétaux est reliée à celle de la fermentation, de telle manière que la première qui précède, est la cause de la seconde. Ce qui veut dire qu'au moment où la végétation cesse, le mouvement s'apaise et cesse comme un feu qui manque d'aliment.

L'existence des innombrables *Torula cerevisiæ* agglomérés en pâte explique très-simplement le rendement considérable de levûre à chaque fermentation, la cause du mouvement et de la chaleur, la décomposition du sucre, la production de l'alcool et de l'acide carbonique, l'augmentation incessante de la levûre dans chaque cuvée ou chaque récolte par la multiplication de nombreux individus ; celle de leurs articles globuleux dissous ou désarticulés, mode d'augmentation ou de multiplication comparable à celui de tous les autres végétaux.

D'après M. Mitscherlich, la levûre de bière est composée de globules ovales et ronds, assez grands pour être retenus sur du papier à filtre.

Suivant MM. Andral et Gavarret, la levûre de bière contient des vésicules qui se confondent par leurs formes extérieures, et qui cependant sont de nature très-différente. Les unes restent toujours à l'état de simples vésicules sans jamais pousser de bourgeons, et sont l'*agent*

véritable de la fermentation alcoolique; les autres, au contraire, se développent plus tard, ainsi que l'a décrit Turpin, et sont les *germes du végétal infusoire*, dont on constate également la présence dans les liquides albumineux acidifiés. MM. Andral et Gavarret ont séparé ces deux productions végétales microscopiques. Dans un vase contenant de l'eau ordinaire, on place une certaine quantité de levûre de bière; au bout de quelques jours, la surface du liquide se trouve recouverte d'une membrane qui, enlevée avec soin et examinée au microscope, paraît identique avec celles qui ont été trouvées dans les liquides albumineux acidifiés. Le végétal, placé dans une dissolution de sucre, ne détermine aucun mouvement de fermentation. Au fond du vase, au contraire, il s'est formé un dépôt grisâtre, composé de vésicules agglomérées, d'un assez gros volume, mais sans aucune trace de bourgeonnement. Cette poudre, placée dans un liquide sucré, détermine une fermentation alcoolique. La levûre de bière contiendrait donc deux espèces de germes : les uns sont l'agent de la fermentation alcoolique, et restent toujours à l'état de simples vésicules plus ou moins grosses; les autres ne jouent aucun rôle dans ce phénomène important, et sont les premiers rudiments d'un végétal qui se développe dans tous les liquides albumineux acidifiés.

M. Pasteur considère la levûre de bière comme un amas de globules formés de petites vésicules, à parois élastiques, pleines d'un liquide qui est associé à une matière molle, plus ou moins granuleuse, vacuolaire, et logée de préférence immédiatement au-dessous de la paroi, qui gagne peu à peu le centre à mesure que le globule vieillit. La paroi de la cellule est élastique. En effet, quand une goutte d'eau, remplie de jeunes globules de levûre, se dessèche sur une lame de verre posée sur le porte-objet du microscope, le retrait de la goutte qui se divise par l'introduction de l'air, amène des pressions de globules les uns contre les autres, et on les voit alors se déformer et devenir plus ou moins polyédriques. Le contenu des globules, surtout le contenu central, est liquide : cela est prouvé par la présence, dans la plupart des globules adultes, d'une ou de plusieurs granulations intérieures agitées du fourmillement propre au mouvement brownien. Il serait assez difficile de dire si c'est un mouvement brownien réel. La cause de ce mouvement, probablement toute physique, est trop peu connue encore pour que l'on sache si elle peut agir ou non à travers l'enveloppe des globules sur les granulations les plus libres du centre des globules.

En tout cas, ce fait ne permet pas de douter de l'état plus ou moins liquide des globules.

Les auteurs allemands, notamment MM. Mitscherlich, Liebig, Balling, etc., etc., et en général tous ceux qui se sont occupés de la fabrication de la bière au point de vue pratique, distinguent deux espèces de levûres, la *levûre supérieure* ou *levûre superficielle*, et la *levûre inférieure* ou *levûre de dépôt* ou *lie*. Cette dernière sert à la fabrication

de la bière de Bavière, se produit et agit à une plus basse température que l'autre.

Suivant les auteurs que nous venons d'indiquer, il existerait deux sortes de fermentations correspondantes à ces deux sortes de levûres, et les deux sortes de fermentations seraient déterminées par de la levûre provenant d'une fermentation de même dénomination. La levûre, quelle que soit son espèce, exercerait du reste la même action chimique sur le sucre contenu dans le moût; mais les phénomènes antérieurs qui accompagneraient cette fermentation différeraient suivant l'espèce de levûre. Malgré cette différence, il se produirait bien de la levûre dans les deux cas; mais, dans l'un des deux, la levûre qui se produirait, serait susceptible de déterminer une fermentation rapide, tandis que, dans l'autre, elle posséderait la faculté de déterminer une fermentation lente.

La levûre supérieure serait plus active et se reproduirait par bourgeons, tandis que l'autre se développerait par les granulations épanchées des globules arrivés à leur maturité.

Toutefois la différence entre les deux levûres est plus apparente que réelle.

La levûre superficielle, dit M. Mulder, ne se distingue sous aucun rapport de la levûre par dépôt, c'est-à-dire que, par l'analyse, on n'a pu constater entre elles aucune différence. Le fait que la levûre superficielle monte surtout à la surface sous forme d'écume, tandis que la levûre par dépôt se rassemble surtout au fond de la cuve, vient seulement de ce que la levûre superficielle détermine une action beaucoup plus vive, tandis que la levûre par dépôt détermine une action plus lente. Dans le premier cas, les bulles d'acide carbonique, qui sont beaucoup plus fortes, soulèvent la levûre et maintiennent à la surface les globules de levûre auxquels elles adhèrent. Mais la forme des globules est la même; leur contenu dans les deux sortes de levûres est d'abord transparent, puis devient grenu. Dans la levûre superficielle, il se forme près d'un globule un autre globule, et sur un autre point un troisième, près desquels il vient s'en former d'autres; en sorte que, au bout de quelque temps, il s'est ainsi produit une suite de globules reliés entre eux, se ramifiant plus ou moins. Dans la fermentation par dépôt, les globules ne sont pas reliés entre eux, mais restent toujours libres, c'est-à-dire qu'ils se séparent de la cellule génératrice aussitôt après leur formation.

M. Pasteur émet également des doutes sur l'existence de ces deux espèces de levûres de bière. La levûre est quelquefois plus légère, quelquefois plus lourde. Elle est plus légère quand elle est jeune; la vieille est plus lourde et plus portée à se tasser. Elle ne contient presque pas de liquide à l'intérieur de ses globules tout remplis de granulations. La différence paraît toujours très-marquée entre la densité de la levûre jeune et de la levûre vieille plus ou moins épuisée, et nul doute que, par le mouvement gazeux des cuves, il n'y ait, à la surface, de la levûre

jeune, active, propre au bourgeonnement, et, au fond, de la levûre vieille, exerçant une action plus lente sur le sucre. Mais ce sont deux levûres identiques, à deux époques différentes de leur vie et de leur action. Leur composition ne diffère du reste pas sensiblement.

On pourrait croire que la levûre de raisin est une variété particulière de levûre alcoolique, ayant son action spéciale et un peu différente des variétés d'une autre origine. Afin de vérifier cette présomption, M. Pasteur a fait venir d'un vignoble du Jura de la levûre de vin de la récolte de 1858. Cette levûre n'était autre que le dépôt resté dans un tonneau de vin blanc après le soutirage dans les premiers jours de mars. Cette lie a été lavée sur un filtre. Elle avait, au microscope, l'aspect de la levûre de bière ordinaire ; elle ne contenait aucune trace de levûre lactique, ni de corps étrangers.

La levûre de vin agit comme la levûre de bière; ces deux levûres paraissent donc identiques.

PROPRIÉTÉS DE LA LEVÛRE.

La levûre de bière, purifiée par des lavages, ne se colore pas en bleu par l'iode, et par conséquent ne contient pas d'amidon. Ce ferment, chauffé dans un tube de verre, répand une odeur de pain grillé, dégage des vapeurs ammoniacales, des huiles empyreumatiques, et laisse un charbon dur qui contient des substances salines. Si l'on abandonne à l'air, pendant quelques jours, le ferment délayé dans l'eau pure, il se putréfie, répand une odeur infecte, et dégage de l'ammoniaque, de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré.

Il paraît que la putréfaction est précédée d'une véritable fermentation alcoolique : il se produit dans ce cas de l'alcool et de l'acide carbonique parfaitement pur, et l'on voit les globules s'altérer absolument comme il arrive pour une fermentation ordinaire. (M. PASTEUR.)

Si l'on ajoute du carbonate de chaux à la levûre humide, la destruction spontanée de cette substance ne présente plus les caractères d'une putréfaction véritable, et elle donne naissance à une certaine quantité d'alcool. (M. BERTHELOT.)

Lorsqu'on broie la levûre de bière avec du sucre de canne en poudre, celui-ci devient liquide et se convertit en sucre incristallisable. Le ferment peut se conserver pendant plusieurs années dans du sucre ou dans de la mélasse, sans avoir perdu ses propriétés caractéristiques. On conserve aussi pendant longtemps la levûre de bière en la comprimant fortement; elle devient alors presque sèche, et l'on peut l'expédier au loin sans lui faire perdre ses propriétés caractéristiques : en effet, il suffit de l'humecter pour qu'elle provoque de nouveau la fermentation alcoolique des sucres.

Cependant, pour que la fermentation se manifeste encore, il est nécessaire que la levûre ne soit pas restée pendant trop longtemps

à l'état humide en contact avec l'air. En effet, si l'on broie pendant quelques heures, dans un mortier, une petite quantité de levûre humide, elle s'altère sous l'influence de l'air et elle perd toute son activité.

M. Quevenne a trouvé qu'en desséchant le ferment à la température de l'eau bouillante, ce corps devient cassant et ne produit plus la fermentation qu'avec lenteur. Thenard avait du reste reconnu depuis longtemps qu'en exposant, pendant dix minutes seulement, la levûre à l'action de l'eau bouillante, on lui fait perdre ses propriétés de ferment, mais qu'elle peut les reprendre au bout de quelques jours.

D'après Thenard et M. Colin, 1 partie de levûre fraîche détermine la fermentation alcoolique complète de 5 parties de sucre ; les proportions d'eau et de sucre qui paraissent les plus convenables pour la fermentation, sont : 1 partie de sucre pour 4 à 5 parties d'eau : 100 parties de sucre qui fermentent, ne détruisent que 2 parties de ferment supposé sec. Du reste, la proportion de ferment qui détermine une fermentation, ne peut jamais entrer dans une équation chimique.

La température influe beaucoup sur les propriétés du ferment. C'est entre 25° et 30° que l'action de la levûre s'exerce avec le plus de netteté. A mesure que la température s'abaisse vers 0°, la fermentation se ralentit ; elle cesse à peu près complétement au-dessous de cette température ; mais le ferment n'est pas détruit. Si la température s'élève de nouveau, la fermentation recommence. Au contraire, si la température est portée au-dessus de 50°, et surtout si elle s'élève jusqu'à l'ébullition du liquide, la levûre perd toutes ses propriétés fermentatives ; la fermentation ne recommence plus après le refroidissement des liqueurs. Ces faits expliquent pourquoi le marc de raisin, et généralement le jus des fruits, quoique promptement fermentescibles au contact de l'air, perdent cette propriété lorsqu'ils sont portés à la température de 100° pendant quelque temps ; mais la destruction des propriétés du ferment n'est point définitive, car il suffit de mettre ensuite les jus sucrés au contact de l'air pour voir reparaître le ferment avec son activité première. (Gay-Lussac.)

Il est digne de remarque que les conditions de température qui paralysent l'action de la levûre sont semblables à celles qui déterminent la coagulation de l'albumine et des matières analogues. Un rapprochement semblable se trouve dans l'étude de l'influence qu'exercent les agents chimiques. En général, l'activité de la levûre est suspendue ou anéantie par les agents qui détruisent les substances analogues à l'albumine ; elle l'est également par les corps qui arrêtent la décomposition spontanée des mêmes substances. (M. Quevenne, M. Berthelot.)

Les acides minéraux puissants paralysent les effets du ferment. Plusieurs acides organiques, tels que les acides citrique, oxalique, employés en quantité suffisante, arrêtent également la fermentation. L'alcool lui-même, lorsqu'il est dans un certain état de concentration, s'oppose à la fermentation ; il est impossible d'obtenir des liqueurs fermentées contenant au delà de 18 à 25 centièmes de leur volume d'alcool absolu.

Lorsque la quantité d'eau n'est pas assez grande, relativement au sucre et au ferment, ces deux corps restent en présence sans agir l'un sur l'autre. De petites quantités d'acide acétique ou tartrique ajoutées dans une liqueur paraissent au contraire déterminer la fermentation. Quelques gouttes d'essence de térébenthine, de phénol ou de créosote, empêchent complétement la fermentation de se développer. Les alcalis s'opposent aussi à la fermentation ; mais, en saturant la liqueur par l'acide acétique, la fermentation se produit aussitôt. (M. Quevenne.)

La plupart des sels sont sans action sur la levûre de bière : tels sont les carbonates de baryte, de manganèse, de zinc, de fer, les sulfates de manganèse et de zinc en dissolutions étendues, et même l'acétate de peroxyde de fer, les oxydes de plomb, de zinc, de cuivre. Au contraire, l'acétate et le sulfate de cuivre, l'acétate de plomb, les sels d'argent et le bichlorure de mercure, l'oxyde de mercure, et, jusqu'à un certain point, le bi-oxyde de manganèse, enlèvent à la levûre ses propriétés fermentatives.

La strychnine, la quinine, l'oxyde de mercure, peuvent empêcher une fermentation de se manifester. La plus légère trace d'un sulfite arrête subitement la fermentation.

DÉVELOPPEMENT ET REPRODUCTION DE LA LEVÛRE.

Cagniard-Latour a reconnu le premier que les globules de levûre peuvent se reproduire par bourgeonnement ; que souvent ces globules crèvent et épanchent leur contenu granuliforme, qui se répand dans le liquide des séminules, lesquelles grossissent et deviennent alors des globules de levûre ordinaire.

Nous avons déjà vu que Turpin attribue à la grande quantité de *Torula cerevisiæ* contenue dans la liqueur la production considérable de levûre pendant une fermentation.

« Toute fermentation, dit-il, étant l'effet d'un acte vital dû au développement considérable d'individus organisés, le plus souvent végétaux, mais aussi quelquefois animaux, qui jouent dans le liquide le rôle de diviseurs, ne peut avoir lieu sans la présence d'une matière organique, c'est-à-dire sans la présence de globulins dissociés d'une masse de tissus ayant fait partie d'un végétal ou d'un animal, ou, ce qui revient au même, d'une portion de levûre, puisque celle-ci n'est composée que d'une agglomération de globules désagrégés de la tigellule articulée des *Torula*, après leur vie d'association, et des globules provenant du périsperme de l'orge précédemment employée. Les petits végétaux levûriens, soumis aux lois de l'organisation, ont besoin, pour se nourrir et se développer, de la pâture que leur offre l'une des parties du sucre, sans laquelle ils meurent de faim, et se décomposent chaque fois que, plongés dans l'eau pure, ils sont privés de stimulant et de nourriture.

D'après M. Quevenne, lorsqu'on examine au microscope une goutte de

liqueur en fermentation, on voit paraître une infinité de petits corps allongés et de petits points noirs isolés ayant au plus un diamètre de $\frac{1}{800}$ de millimètre. Au bout d'un temps variable, quelquefois plusieurs heures, d'autres fois un ou plusieurs jours, on voit apparaître des globules, d'abord très pâles, à cercle terminal peu prononcé, à centre incolore, unis, isolés ou réunis en petits amas ou chapelets : ce sont les globules du ferment; ils apparaissent de suite avec leurs différents diamètres ordinaires, et avant que le liquide ait donné lieu à des signes visibles de fermentation, c'est-à-dire à un dégagement de gaz.

Suivant M. Mitscherlich, les choses se passent un peu différemment quand on examine le développement des globules dans une infusion d'orge germée où l'on délaye un peu de levûre de bière.

On place une goutte de cette liqueur entre deux plaques de verre unies, et l'on amène sous le centre des fils croisés d'un micromètre un globule isolé dont on puisse suivre le développement. Pendant les deux premières heures d'observation, le globule ne présente rien de particulier, mais alors il se forme à sa surface un renflement, comme une hernie : c'est un nouveau globule qui augmente peu à peu, pendant six heures, jusqu'au point d'atteindre les dimensions du globule primitif. Bientôt deux nouveaux renflements se produisent, l'un sur le premier globule, l'autre sur le second; puis, un peu plus tard, il s'en développe encore sur tous les globules formés lorsqu'ils sont arrivés à la même grosseur. Au bout de trois jours, il existe trente globules autour du globule primitif. Il peut s'en former même encore un le quatrième jour; mais il est rare qu'on en voie davantage. Il ne s'en produit plus quand toute la matière azotée a été employée. Tous ces globules ne paraissent pas avoir entre eux de communication. M. Mitscherlich admet également, comme Cagniard-Latour, que les globules peuvent crever et épancher des séminules qui grossissent et deviennent des globules de levûre ordinaire.

M. Pasteur a aussi étudié le développement de la levûre de bière. Il a constaté l'exactitude des faits avancés par M. Mitscherlich, mais il ne pense pas que le bourgeon est né par l'effet du contact, de la pression contre la paroi interne d'une des granulations d'un globule. D'une part, les globules translucides sans granulations apparentes sont, de tous les globules, les plus propres au bourgeonnement; d'autre part, le développement des granulations paraît lié à l'âge, plus ou moins avancé des globules, et il y en a d'autant plus que le globule est plus vieux, moins actif et moins capable de bourgeonner.

M. Pasteur n'a jamais pu constater l'épanchement des globules; il a observé au contraire une circonstance qui, à son avis, est bien décisive contre cet épanchement : c'est le volume uniforme des globules en voie d'action sur le sucre. Ceux qui sont de taille inférieure à la moyenne, ne sont pas libres, mais fixés à des globules plus gros sous forme de bourgeons. Or, si la levûre se reproduisait par les granulations épanchées

des gros globules, on aurait toutes les tailles des globules parmi ceux qui sont libres.

DE LA REPRODUCTION DE LA LEVÛRE DANS UNE LIQUEUR CONTENANT DU SUCRE, UN SEL AMMONIACAL ET DES PHOSPHATES, OU BIEN DANS UN MILIEU ALBUMINEUX.

Des expériences faites à l'origine de ses recherches sur les produits gazeux de la fermentation dans des distilleries de grains et de betteraves, avaient prouvé à M. Pasteur que l'acide carbonique des cuves est à peu de chose près complétement absorbable par la potasse. Dans plusieurs essais où il avait recueilli chaque fois 60 à 70 litres de gaz en quelques heures à l'aide d'un appareil à potasse qui dissolvait le gaz au fur et à mesure de son dégagement, il a trouvé que ces grandes fermentations industrielles accomplies en présence des sels ammoniacaux naturellement contenus dans les liqueurs, renfermaient un dix-millième environ de leur volume d'azote. 60 à 70 litres de gaz laissent un résidu de 7 à 8 centimètres cubes non absorbables par la potasse. M. Pasteur crut pouvoir inférer des résultats de ces expériences, que l'azote de l'ammoniaque qui disparaît dans la fermentation alcoolique ne se dégage pas à l'état gazeux, et se demanda si, dans les conditions de la fermentation, l'ammoniaque ne formerait pas de matière albuminoïde par une sorte de copulation avec le sucre, de manière à entrer dans la composition de la levûre, ce qui expliquerait sa disparition, en tant qu'ammoniaque.

Cette hypothèse le conduisit à exécuter l'expérience suivante :

Dans une dissolution de sucre candi pur, on introduit du tartrate d'ammoniaque et la matière minérale qui entre dans la composition de la levûre, puis une quantité presque impondérable de globules de levûre frais. Les globules, semés dans ces conditions, se développent, se multiplient, et le sucre fermente, tandis que la matière minérale se dissout et l'ammoniaque disparaît. En d'autres termes, l'ammoniaque se transforme en matière albuminoïde complexe qui entre dans la constitution de la levûre, en même temps que les phosphates fournissent aux globules nouveaux leurs principes minéraux. Cependant la fermentation n'est jamais aussi active dans une liqueur saline que dans une liqueur albuminoïde appropriée, comme celle du raisin, du jus de betterave ou la partie soluble de la levûre de bière ordinaire. La levûre, semée dans un milieu renfermant une des matières albuminoïdes précédentes, existe et se reproduit comme dans l'expérience précédente, mais avec plus de promptitude ; les bulles d'acide carbonique qui se dégageaient au bout de trente-six à quarante-huit heures, se dégagent au bout de douze à vingt-quatre heures ; de plus, la quantité de levûre déposée dans le même temps est bien supérieure.

L'albumine fraîche est tout à fait impropre à nourrir les globules de

levûre de bière, ainsi que l'a observé M. Bouchardat. Si l'on dissout du sucre dans de l'albumine d'œufs frais délayée dans l'eau et filtrée, acidulée ou non, et si l'on ajoute une très-petite quantité de levûre de bière, les globules semés ne se développeront pas : la fermentation n'aura pas lieu. On sait cependant, par les expériences de M. Colin et de Thenard, qu'une décoction d'albumine sucrée, et abandonnée à elle-même, fermente, et qu'il s'y forme, d'après Turpin, de la levûre alcoolique ordinaire ; mais comme Thenard et M. Colin l'ont bien remarqué, cet effet ne se produit qu'au bout de trois semaines ou un mois à une température de 30° à 35°, et, à partir de ce moment, la fermentation est toujours fort lente. Or, en étudiant la liqueur pendant l'intervalle de temps qui précède la fermentation alcoolique, il est facile de reconnaître qu'il s'y forme des productions diverses, infusoires ou mucédinées, et M. Pasteur ne doute pas que l'albumine, modifiée quelque peu dans sa nature par ces matières, ne devienne peu à peu apte à nourrir de la levûre de bière.

Les choses se passent bien différemment avec le sérum du sang ou les liquides exprimés des muscles. Le sérum limpide, incolore, étant additionné de sucre et de quelques globules de levûre permet à ceux-ci de se développer avec une merveilleuse facilité, et le sucre fermente presque aussi facilement que le ferait un jus sucré naturel ou une eau de levûre limpide. Ce n'est pas que l'albumine du sérum ait une nature différente de celle du blanc d'œuf : cela tient à d'autres matières albuminoïdes qui accompagnent l'albumine dans le sang, et qui sont, par leur nature individuelle, propres à la nourriture des globules de levûre.

M. Pasteur est porté à adopter cette opinion par les considérations suivantes : il a fait coaguler du sérum incolore, puis il l'a porté à l'ébullition avec de l'eau, et, après avoir filtré, pour séparer l'albumine coagulée, il a introduit du sucre dans le liquide filtré et a ajouté quelques globules frais. Ceux-ci se sont multipliés, et il y a eu une fermentation alcoolique très-bien caractérisée. La même expérience, faite avec de l'eau bouillie sur du blanc d'œuf, n'a donné aucune fermentation.

Il est remarquable de voir, ainsi que nous l'avons indiqué précédemment, un sel ammoniacal capable de servir à la nourriture des globules de levûre, leur fournir leurs principes albumineux, et l'albumine d'œuf y être entièrement impropre.

Il existe également certaines matières protéiques qui sont bien plus favorables que d'autres au développement de la levûre lactique, telles que les parties solubles du gluten, la caséine, le résidu azoté des liqueurs qui ont subi la fermentation alcoolique. Lors même que l'on sème des globules de levûre de bière dans les dissolutions aqueuses de ces produits, où l'on a préalablement fait dissoudre du sucre, il n'est pas rare de voir la fermentation alcoolique être accompagnée de fermentation lactique, c'est-à-dire qu'il se développe spontanément

(par l'effet du contact de l'air à l'origine) de la levûre lactique qui agit pour son propre compte sur le sucre parallèlement à la levûre alcoolique.

L'influence du milieu, de l'appropriation de la matière azotée et des matières minérales à la vie de la levûre, se manifeste encore par la fermentation spontanée des liquides sucrés sans addition préalable d'une levûre déterminée.

Ainsi, le jus de raisin, abandonné à lui-même, éprouve après quelques heures la fermentation alcoolique, et il est excessivement rare qu'elle soit compliquée d'une autre fermentation, par exemple de la fermentation lactique. La même chose arrive au jus de betterave s'il a été rendu acide. Mais déjà on rencontre dans ce cas assez fréquemment des fermentations parallèles et simultanées avec leurs levûres spéciales. Si l'on se sert d'eau de levûre, c'est-à-dire de la partie soluble de la levûre de bière filtrée jusqu'à limpidité parfaite, puis additionnée de sucre et abandonnée à elle-même, et s'il y a eu contact de l'air à l'origine, il y aura presque toujours formation spontanée de levûre de bière. Très-rarement, il ne se produira que des levûres lactique et butyrique; mais ce qui est fréquent dans ces conditions, c'est la formation simultanée de la levûre alcoolique et de la levûre lactique, et l'on peut en quelque sorte faire prédominer telle ou telle de ces levûres, selon que l'on emploie de l'eau de levûre fraîche ou de l'eau de levûre altérée. L'eau de levûre altérée, quoique parfaitement limpide et obtenue après ébullition, sera bien plus propre à la formation de la levûre lactique. Ces résultats seraient bien plus saillants encore si l'on faisait intervenir des changements dans les conditions, soit primordiales, soit permanentes, de neutralité ou d'alcalinité des milieux.

On aurait pu croire que, dans ces phénomènes, la nature de la matière albuminoïde, indépendamment de son association ou de sa combinaison avec les substances minérales, jouait le principal rôle.

Mais les faits suivants montrent clairement que la présence et la qualité des éléments minéraux ne sont pas moins essentielles que celles des éléments organiques.

Vient-on, en effet, à supprimer la matière minérale dans la composition du milieu formé d'eau sucrée, d'un sel ammoniacal et de cendres de levûre, les globules semés ne se multiplient pas du tout, et il ne se manifeste aucun mouvement de fermentation. Bien plus, si l'on modifie la nature des principes minéraux, si l'on enlève, par exemple, les phosphates alcalins, la marche de la fermentation est très-sensiblement modifiée et ralentie.

Le phosphate de magnésie employé seul ne donne pas les mêmes résultats que les cendres de levûre brute. Des changements se manifestent lorsqu'on se sert de cendres fondues au rouge blanc ou simplement frittées par une chaleur modérée. C'est dans ces dernières conditions que la marche de la fermentation est la plus rapide et la

plus régulière. On peut s'assurer, par des essais du même genre, que le sel ammoniacal est indispensable. Les globules de levûre, semés dans l'eau sucrée mêlée de cendres de levûre, ne donnent lieu à aucune fermentation sensible. Elle n'est pas cependant tout à fait nulle ; elle donne quelquefois une fraction de centimètre cube de gaz, ce qui doit tenir à l'ammoniaque de l'eau distillée ou à la proportion infiniment petite de matière albuminoïde qu'apporte la semence.

Ainsi, d'après M. Pasteur, tout concourt à l'accomplissement du phénomène de la fermentation : le sucre, la matière azotée, la matière minérale.

L'influence de la semence n'est pas moins certaine. C'est à tel point que si elle est supprimée, il y a fermentation également, mais jamais on ne voit apparaître un seul globule de levûre ; des infusoires, les plus petits de tous, et de la levûre lactique, prennent seulement naissance.

Cette absence complète de levûre de bière provient de ce que le milieu ne convient pas suffisamment à la propagation de cette levûre. Il n'y a aucune impossibilité matérielle que la levûre de bière se forme, bien qu'on n'en sème pas. Elle apparaît spontanément par le contact de l'air dans le moût du raisin, dans le jus de betteraves, etc. ; mais le milieu formé de sucre, de phosphates et d'un sel ammoniacal, lui convient assez peu pour que sa production spontanée soit impossible, bien que ce même milieu puisse entretenir la vie et le développement de la levûre adulte qu'on y sème.

Ce milieu particulier, au contraire, paraît plus approprié à la levûre lactique et aux infusoires, et presque tout minéral permet la formation de ces dernières productions, si la liqueur a eu le contact de l'air commun. Si l'on fait bouillir quelques minutes le mélange et si l'on y laisse rentrer de l'air calciné, la fermentation ne se produit plus.

Tous ces faits, qui éclairent d'un jour nouveau le phénomène des fermentations, serviront à faire comprendre une particularité fort ordinaire dans les fermentations qui s'effectuent au sein d'un mélange formé d'eau sucrée, d'un sel ammoniacal, de phosphates et de semences de levûre de bière : c'est la naissance fortuite de la levûre lactique et d'infusoires. Ces derniers disparaissent promptement, on ne les voit que dans les premiers jours ; mais la levûre lactique persiste et se multiplie, et souvent même finit par agir à peu près seule, parce que l'acidité croissante qu'elle apporte dans la liqueur nuit beaucoup à la levûre de bière.

Le fait du mélange des deux levûres, bien qu'on n'ait semé que de la levûre de bière, tient à la nature du milieu plus propre au développement de la levûre lactique qu'à celui de la levûre alcoolique, puisque, dans le cas de fermentation spontanée, la levûre alcoolique n'y apparaît jamais.

COMPOSITION DE LA LEVÛRE.

Lavoisier avait déjà constaté la présence de l'azote dans la levûre de bière. Thenard évalua cet azote à près de 5 pour 100 du poids des globules.

M. Dumas a donné l'analyse suivante, déduction faite des cendres, qui correspond à la formule $C^{48}H^{41}Az^{6}O^{20}$:

Carbone	50,6
Hydrogène	7,3
Azote	15,0
Oxygène, Soufre, Phosphore	27,1
	100,0

Suivant M. Payen, l'analyse immédiate du ferment donne :

Matière azotée	62,73
Matières cellulosiques	29,37
Substances grasses	2,10
Matières minérales	5,80
	100,00

D'autres chimistes ont obtenu les résultats suivants :

Composition de la levûre.

	D'APRÈS MARCET.	D'APRÈS MITSCHERLICH.	D'APRÈS MULDER.	D'APRÈS SCHLOSSBERGER.	D'APRÈS PAYEN.
Carbone	30,5	47,0	51,11	50,05	44,37
Hydrogène	4,5	6,6	7,15	6,52	6,04
Azote	7,6	10,0	11,08	11,84	9,20
Oxygène	»	35,8	30,66	32,59	»
Soufre	»	0,6	»	»	»
Phosphore	»	traces	»	»	»
	Cendres non déduites.	Cendres non déduites.	Cendres déduites.	Cendres déduites.	Cendres non déduites.

Les différences en azote sont assez grandes, parce que le globule de ferment se compose d'une enveloppe solide et d'une partie centrale liquide, contenue dans l'enveloppe. On peut séparer presque entièrement ces deux parties en lavant les globules avec de l'eau tiède ou avec de l'eau très-sucrée, qui produisent l'exosmose complète du liquide inté-

rieur. On y parvient encore en laissant fermenter l'eau sucrée et en la renouvelant jusqu'à ce que les globules ne puissent plus en déterminer la fermentation. On arrive également au même résultat à l'aide d'une dissolution bouillante de potasse caustique à 20°, qui déchire les globules ou gonfle fortement leur enveloppe et la change en une gelée demi-transparente, mais toujours insoluble.

L'enveloppe des globules présente à l'analyse la composition suivante :

Carbone	44,44
Hydrogène	6,18
Oxygène	49,38
	100,00

(M. MULDER.)

Cette composition correspond à celle des matières cellulosiques, $C^{12}H^{10}O^{10}$. Berzelius lui avait donné le nom d'*amylon*.

Si l'on traite la levûre intacte par l'acide acétique, la matière azotée est aspirée, exosmosée par l'acide au travers de son enveloppe et dissoute ; en ajoutant du carbonate d'ammoniaque sans neutraliser complétement, on la précipite exempte de sels minéraux. Elle donne à l'analyse :

Carbone	54,44
Hydrogène	6,99
Azote	15,89
Oxygène	22,68
Soufre, Phosphore	traces

(M. MULDER.)

Cette composition correspond à la formule $C^{36}H^{25}Az^4O^{15}$, qui se rapproche beaucoup de la formule de la protéine, $C^{36}H^{25}Az^4O^{10}$.

Les cendres de levûre ont fourni à l'analyse :

	LEVÛRE SUPÉRIEURE.	LEVÛRE INFÉRIEURE.
Acide phosphorique	41,8	39,5
Potasse	39,8	28,3
Soude	»	»
Phosphate de magnésie ($2MgO,PhO^5$)	16,8	22,6
Phosphate de chaux ($2CaO,PhO^5$)	2,3	9,7
	100,7	100,1
Proportion pour 100 de cendres	7,65	7,51

(M. MITSCHERLICH.)

DE L'ORIGINE DE LA CELLULOSE DE LA LEVÛRE PENDANT LA FERMENTATION.

Le fait de la production de la levûre alcoolique dans un milieu composé de sucre pur, de sels ammoniacaux et de phosphates, montre toute la part que le sucre prend à la formation de la levûre, au moins dans ces conditions particulières.

Il ne peut être douteux, dans ce cas : 1° que la cellulose de la levûre se forme aux dépens des éléments du sucre; 2° que l'ammoniaque se combine avec une autre partie du sucre pour produire les matières albumineuses solubles et insolubles des globules.

Les choses se passent-elles d'une manière analogue dans le cas de la fermentation du sucre en présence des matières albuminoïdes?

L'expérience ne laisse aucun doute à cet égard. Elle établit, en effet, qu'il existe plus de cellulose dans la levûre avant qu'après la fermentation; de telle sorte que si l'on rapproche ce fait de la reproduction de la levûre dans un milieu composé de sucre pur, de sels ammoniacaux et de phosphates, il devient extrêmement probable que toute la cellulose des globules de levûre est constituée par les éléments du sucre.

Cependant l'augmentation de poids de la levûre due à la cellulose formée ne suffit pas pour rendre compte de l'augmentation totale de poids de la levûre pendant la fermentation; c'est-à-dire que si l'on ajoute au poids de la levûre employée tout le poids de cellulose fixée pendant la fermentation, on n'atteint pas le poids total de la levûre et de sa partie soluble tel qu'on le trouve après que la fermentation est achevée.

Il n'est donc pas possible de douter qu'en dehors de la formation de la cellulose, une partie sensible du sucre se fixe sur la levûre. Mais s'y fixe-t-elle en modifiant la matière azotée, comme, dans le premier cas, elle se fixe sur l'ammoniaque pour la rendre apte à entrer dans le corps des globules? Cela paraît probable, mais il n'en existe pas de preuves décisives. Ainsi la différence entre l'augmentation totale du poids de la levûre et le poids de cellulose fixée pourrait s'expliquer par la production d'un ou de plusieurs corps particuliers dont aucun n'interviendrait dans les modifications que subissent les matières azotées.

(M. PASTEUR.)

DE L'ORIGINE DES MATIÈRES GRASSES DE LA LEVÛRE PENDANT LA FERMENTATION.

Depuis longtemps, Braconnot a signalé la présence des matières grasses dans la lie, qui est en grande partie de la levûre de vin. On croit généralement que les substances grasses de la levûre sont empruntées aux substances grasses de l'orge ou des autres corps qui servent à préparer la levûre.

Il a été démontré, par une expérience très facile à reproduire, que pendant la fermentation, la levûre forme elle-même sa graisse à l'aide

des éléments du sucre. On mêle à de l'eau sucrée, préparée avec du sucre candi très-pur, de l'extrait d'eau de levûre limpide traité à plusieurs reprises par l'alcool et l'éther. A la solution mixte, on ajoute une quantité pour ainsi dire impondérable de globules frais de levûre. Ils se multiplient, le sucre fermente, et l'on arrive de cette façon à préparer quelques grammes de levûre au moyen de substances ne contenant pas la plus petite quantité de matières grasses. Or, on trouve que la levûre formée dans ces conditions renferme néanmoins de 1 à 2 pour 100 de corps gras facilement saponifiables et d'acides gras cristallisables. Cette graisse ne peut provenir que des éléments de la matière albuminoïde; mais on a constaté, d'autre part, que la levûre préparée dans un milieu formé d'eau, de sucre, d'ammoniaque et de phosphates renferme également de la matière grasse. La matière grasse de la levûre est donc empruntée aux éléments du sucre. (M. PASTEUR.

DU RÔLE DE L'AZOTE DE LA LEVÛRE DANS LA FERMENTATION.

Thenard, ainsi que nous l'avons déjà dit précédemment, a publié en 1803 un mémoire dans lequel il s'est occupé principalement de la nature du ferment, de son origine, de son altération pendant la fermentation. Ce mémoire peut être résumé ainsi :

Tous les jus sucrés naturels, mis en fermentation spontanée, donnent un dépôt qui a l'aspect de la levûre de bière, et possède, comme elle, le pouvoir de faire fermenter l'eau sucrée pure. Cette levûre est de nature animale, c'est-à-dire qu'elle est azotée et qu'elle donne beaucoup d'ammoniaque à la distillation. Pendant l'acte de la fermentation, la levûre perd progressivement son azote et disparaît pour une partie en se transformant en produits solubles.

En réduisant à 100 parties les nombres de la seule expérience que rapporte Thenard, 20 parties de levûre de bière fraîche et 100 parties de sucre ont laissé, après avoir fermenté complétement, 13,7 parties d'un résidu insoluble encore actif, et qui, épuisé par le contact d'une nouvelle quantité de sucre, s'est réduit à 10 parties. Ce dernier résidu était blanc, présentait toutes les propriétés du ligneux, et n'exerçait aucune action sur une nouvelle quantité d'eau sucrée.

Deux points principaux paraissent surtout ressortir du mémoire de Thenard, dit M. Pasteur : 1° Il reconnaît qu'une partie de la levûre disparaissait peu à peu pendant la fermentation, c'est-à-dire que Thenard a recueilli après la fermentation moins de levûre qu'il n'en avait employé. Ce fait est exact dans les conditions de son expérience, mais dans ces conditions seulement. 2° Thenard ne trouva pas d'azote dans la levûre après la fermentation; ceci est une grave erreur, et l'on pourrait s'étonner à juste titre qu'elle eût échappé à un expérimentateur de l'habileté de Thenard. Mais il faut se rappeler l'état de la science à l'époque où Thenard a publié ses recherches. On constatait alors la présence ou l'absence de

l'azote dans les matières organiques par la distillation de la substance, et l'on répondait affirmativement sur l'existence de cet élément quand la distillation avait fourni de l'ammoniaque. La levûre épuisée n'en fournit pas. Le résidu du liquide fermenté évaporé n'en donne pas davantage, et Thenard, fort surpris de ces résultats, se demande où peut être l'azote de la levûre. Il le cherche dans l'acide carbonique dégagé ; mais, comme l'avait déjà vu Lavoisier, ce gaz est complétement absorbable par la potasse. Il le cherche dans l'alcool sans plus de succès. Qu'est-il donc devenu? Ces préoccupations de Thenard le poursuivent jusque dans les dernières éditions de son *Traité de chimie*. Nous trouvons en effet dans la dernière édition un passage curieux sur l'azote du ferment : « De nouvelles recherches, dit Thenard, dignes de toute l'attention des chimistes, doivent être faites sur la décomposition qu'éprouve le ferment. Il faudra voir ce que peut devenir l'azote du ferment décomposé. Il ne se trouve point mêlé au gaz carbonique, il n'entre point dans la composition de la matière blanche insoluble, il ne fait point partie d'une très-petite quantité de matières très-solubles que l'on trouve dans la liqueur avec l'alcool. L'alcool n'en renferme pas, de sorte que la question de savoir ce que devient l'azote du ferment est encore à résoudre. »

Suivant M. Pasteur, l'explication est assez simple. Il résulte en effet de l'examen détaillé de la levûre et de ses parties solubles après la fermentation, que les éléments du sucre se fixent en proportion notable sur la levûre et les principes solubles du résidu du liquide fermenté. D'autre part, nous verrons que l'extrait du liquide fermenté renferme de la glycérine et de l'acide succinique. Il est très-probable que, dans les expériences de Thenard, les acides formés par la glycérine et les autres matières provenant du sucre, pendant la distillation même, ont saturé l'ammoniaque et masqué sa présence.

Thenard fut bien près de sortir d'embarras, car il ajoute une phrase qui trahissait ses doutes et indiquait la manière dont ils auraient pu être levés.

« J'ai fait cependant, ajoute-t-il, plusieurs autres expériences qui, jusqu'ici, tendent à prouver que l'azote peut exister dans une matière sans qu'on puisse le reconnaître en la distillant ; que, par conséquent, il peut se faire que ce soit un principe constituant des végétaux, quoiqu'ils ne donnent pas en général de l'ammoniaque par la distillation. Mais je n'ai point encore répété ces expériences, et l'on ne saurait mettre trop de réserve dans leur annonce. »

Dœbereiner écarta, mais par des expériences inexactes, les difficultés soulevées par le mémoire de Thenard. Il annonce que, sur un point, ce chimiste s'était trompé, et que le résidu soluble du liquide fermenté renfermait l'azote du ferment à l'état d'ammoniaque. A partir de cette indication, tous les ouvrages répétèrent à l'envi que l'azote de la levûre disparaissait peu à peu durant la fermentation ; que la levûre, comme l'avait dit Thenard, devenait semblable au ligneux, et que la portion altérée

et soluble renfermait tout l'azote à l'état de sel d'ammoniaque, d'où les alcalis pouvaient facilement la séparer.

Les résultats de Dœbereiner sont erronés.

Le résidu soluble du liquide fermenté ne renferme pas la plus petite quantité d'ammoniaque provenant de l'azote et de la levûre. L'azote qu'il renferme, est entièrement sous la forme de matière albuminoïde, très-altérable par les alcalis, et dégageant même à froid de l'ammoniaque par la potasse, la chaux, la baryte. C'est là ce qui a trompé Dœbereiner.

Les expériences de M. Pasteur n'ont acquis, suivant lui, toute la précision désirable que lorsqu'il a eu connaissance des excellents procédés de dosage de l'ammoniaque proposés par M. Boussingault. « L'indication la plus précieuse de M. Boussingault pour les recherches que j'avais entreprises, dit M. Pasteur, est la suivante : la magnésie calcinée décompose à l'ébullition les sels d'ammoniaque et ne dégage pas d'ammoniaque des matières organiques azotées les plus altérables par la chaux, la potasse ou la baryte. Dans les conditions de mes études, ce résultat est d'une exactitude irréprochable.

» Les analyses suivantes de liquides fermentés montrent clairement, dit M. Pasteur, qu'il ne se forme pas la plus petite quantité d'ammoniaque pendant l'action de la levûre.

» Le 18 janvier 1858, je mets à fermenter 100 grammes de sucre avec un litre d'eau tenant en dissolution les principes solubles de la levûre de bière et une quantité à peine sensible de globules de levûre fraîche. Un dosage fait à part sur une autre portion d'un litre de ce liquide apprend qu'il renferme $0^{gr},038$ d'ammoniaque. Le 5 février, la fermentation est terminée. L'ammoniaque est dosée, en opérant sur tout le liquide : il ne reste plus que $0^{gr},020$ d'ammoniaque, c'est-à-dire moins d'ammoniaque qu'à l'origine.

» Le 30 avril, je mets également à fermenter 100 grammes de sucre, mais cette fois avec de la levûre ordinaire employée en très-petite quantité, afin que la fermentation dure longtemps et de manière à me placer dans des conditions différentes de celles de l'expérience précédente. J'ajoute seulement $1^{gr},037$ de levûre (poids de matière desséchée à 100°). Le 30 août, la fermentation est encore sensible. Un tube abducteur adapté au flacon de fermentation a toujours plongé dans l'eau. Le liquide fermenté n'est étudié que le 27 novembre. On trouve que tout le liquide ne renferme que $0^{gr},0008$ d'ammoniaque, et il est très-probable qu'il n'y en avait pas du tout, et que cette quantité si minime d'ammoniaque provient d'une erreur de dosage ou d'une faible réaction de la magnésie sur les matières albuminoïdes du liquide fermenté.

» Dix grammes de sucre ont été mis à fermenter avec 200 centimètres cubes d'eau de levûre limpide renfermant $0^{gr},0075$ d'ammoniaque et une trace de levûre fraîche.

» Six jours après, on trouve, en opérant sur toute la liqueur, qu'elle renferme $0^{gr},0005$ d'ammoniaque.

» La constance des résultats de ces expériences et de beaucoup d'autres semblables ne laisse pas de doutes sur le fait principal. Il ne se forme pas la moindre quantité d'ammoniaque, dans la fermentation alcoolique, aux dépens de la levûre de bière. Mais ces résultats vont plus loin : ils accusent une disparition d'une portion de l'ammoniaque existant dans la levûre primitive. Cette dernière circonstance m'engagea à ajouter directement de l'ammoniaque, afin de mieux étudier le phénomène. Les expériences suivantes ont été faites dans cette direction :

100 grammes de sucre,
10 grammes de levûre lavée en pâte,
$0^{gr},200$ de tartrate d'ammoniaque (gauche), renfermant $0^{gr},0185$ d'ammoniaque.

» La fermentation dure très-longtemps. Lorsqu'il n'y a plus du tout de sucre à l'essai par la liqueur cuivrique, le liquide est étudié; il ne renferme que $0^{gr},0015$ d'ammoniaque.

» J'ai retrouvé d'ailleurs l'acide tartrique gauche libre dans la liqueur avec tous ses caractères. Ainsi presque toute l'ammoniaque ajoutée à l'état de tartrate d'ammoniaque a disparu, et en outre celle qui existait dans les 10 grammes de levûre.

» Dans l'expérience suivante, je me suis servi de tartrate droit d'ammoniaque :

$19^{gr},575$ de sucre sont mis à fermenter avec
200 grammes d'eau,
$0^{gr},523$ de levûre contenant $0^{gr},179$ de matière sèche.

» J'ajoute, d'autre part, $0^{gr},475$ de tartrate droit d'ammoniaque représentant $0^{gr},088$ de tartrate d'ammoniaque.

» Un mois après, la fermentation est terminée. Il reste $0^{gr},071$ d'ammoniaque; $0^{gr},017$ ont donc disparu, c'est-à-dire le cinquième de la quantité totale employée.

» En résumé, nous voyons que, bien loin qu'il se forme de l'ammoniaque dans la fermentation alcoolique, celle que l'on ajoute peut disparaître, dans les cas surtout où il y a insuffisance de principes albuminoïdes solubles par l'emploi d'une petite quantité de levûre de bière.

» Si nous nous reportons à la reproduction de la levûre dans un milieu formé de sucre, d'un sel d'ammoniaque et de phosphates, il nous est facile de comprendre que l'ammoniaque qui disparaît ainsi, entre dans la constitution de la levûre à l'état de matières albuminoïdes.

» Toutefois, pour mieux faire voir ce que devient l'azote de la levûre pendant la fermentation, suivons, à ce point de vue, la levûre depuis le moment où elle est mise en présence du sucre.

» La levûre, placée dans l'eau pure ou dans l'eau sucrée, cède une partie de ses principes liquides ou solubles qui se répandent dans la

liqueur. Il est bien facile de s'en convaincre. Si la levûre est délayée avec de l'eau froide ou chaude, que l'on filtre, il y aura des matières albuminoïdes et minérales dans la liqueur filtrée. Or, nous savons que, prises à part, ces matières, mêlées avec du sucre et avec une trace de levûre fraîche, font développer et multiplier celle-ci, et que le sucre fermente. Le même effet se produira évidemment avec plus d'intensité et d'énergie quand on laissera dans la liqueur toute la levûre.

» L'expérience de production de la levûre et de fermentation du sucre dans un milieu formé de sucre, de sel d'ammoniaque, de phosphates, nous a montré clairement que la levûre vivait et faisait fermenter le sucre dès qu'elle était en présence :

1° Du sucre,
2° D'une matière azotée,
3° De matières minérales phosphatées.

» Or, la levûre porte en elle-même ces principes azotés et minéraux immédiatement solubles, au moins partiellement, de telle sorte qu'au moment où elle est ajoutée à de l'eau sucrée, elle a exactement tout ce qu'il faut pour vivre.

» Tous les ouvrages de chimie présentent la fermentation comme pouvant s'accomplir dans deux circonstances très-distinctes, suivant que la levûre est ajoutée à de l'eau sucrée pure, ou à de l'eau sucrée mélangée de matières albuminoïdes : dans le premier cas, dit-on, le ferment agit, mais ne se reproduit pas ; dans le second, il agit, mais se reproduit : c'est le cas de la fabrication de la bière.

» Si la fermentation, dit M. Liebig, était une conséquence du développement et de la multiplication des globules, ils n'exciteraient pas la fermentation dans l'eau sucrée pure, qui manque des conditions essentielles à la manifestation de l'activité vitale. Cette eau ne renferme pas la matière azotée nécessaire à la production de la partie azotée des globules. Dans ce cas, ajoute-t-il, les globules déterminent la fermentation, non parce qu'ils continuent de se développer, mais par suite de métamorphoses de leur partie interne azotée qui se décompose en ammoniaque et en d'autres produits, c'est-à-dire par suite d'une décomposition chimique qui est tout l'opposé d'un acte organique. »

Les faits rapportés tout à l'heure sont en opposition évidente avec cette manière de voir, et il paraît certain que les phénomènes sont à peu de chose près les mêmes, lorsque la levûre est employée dans l'eau sucrée pure ou dans l'eau sucrée mêlée de matières albuminoïdes. Dans les deux cas, la levûre s'organise et se multiplie : seulement, dans le premier, lorsque la fermentation est terminée, tous les globules, jeunes et vieux, sont privés de matière azotée soluble. Ce qu'il y avait d'aliment azoté sous cette forme s'est fixé à l'état insoluble sur les globules de formation nouvelle. L'ensemble de ces globules ne peut donc pas avoir

d'action sur l'eau sucrée pure. Il n'y a plus d'aliment azoté pour les globules qui seraient assez jeunes pour agir et se multiplier encore. Au contraire, dans le cas de la fermentation en présence d'une matière albuminoïde, il y a bien des globules qui s'épuisent, mais la plupart des nouveaux, en sortant du liquide, sont remplis de matières azotées et minérales et tous propres à vivre à l'aide de ces aliments dans de nouvelle eau sucrée.

D'autres observations, dont on a exagéré l'importance sans en vérifier l'exactitude, ont contribué à jeter dans ces études une grande obscurité. On trouve dans le mémoire de Thenard que 20 parties de levûre de bière et 100 de sucre ont laissé, après avoir complétement fermenté, 13,7 parties d'un résidu insoluble qui, mis en contact avec une nouvelle quantité de sucre, s'est réduit à 10 parties. Nous verrons tout à l'heure combien cette observation est incomplète et erronée, prise dans ces termes exclusifs.

Quoi qu'il en soit, tout le monde pensait que, dans la fermentation avec levûre et eau sucrée, une partie de la levûre se détruit, et l'on ajoutait : Combien n'est-ce pas différent de ce qui se passe lorsque la levûre est placée dans l'eau sucrée mêlée de matières azotées? Par exemple, dans la fabrication de la bière, « le ferment, loin de se détruire, se développe par bourgeonnement et augmente considérablement en proportion. C'est que les matières albuminoïdes de la liqueur sont propres à la nutrition des globules, et le brasseur retrouve six à sept fois plus de levûre qu'il n'en a mis. »

Tout cela a été bien mal interprété. Pour ce qui est de la quantité de levûre que le brasseur retrouve à la fin de l'opération, on aurait pu dire tout aussi bien qu'il en recueille un nombre quelconque de fois plus qu'il n'en a employé; car si le brasseur n'ajoutait que quelques globules de levûre, il y aurait fermentation, dépôt de levûre aussi bien que dans le cas où il en met une assez forte proportion. Seulement la fermentation serait plus lente et pourrait devenir lactique, ce qui a conduit à la pratique de l'addition de $\frac{1}{6}$ ou $\frac{1}{7}$ de la levûre qui peut se former.

Mais examinons les choses de plus près, et nous arriverons à nous convaincre que, dans la fermentation des sucres en présence des matières albuminoïdes, il ne se fait pas plus et même moins de levûre que dans le cas où l'on effectue la fermentation avec de l'eau sucrée pure.

Des observations faites sur des fermentations avec levûre et eau sucrée pure, dans lesquelles on a pesé la levûre employée, la levûre recueillie et la partie soluble de la levûre restant après l'opération, il résulte que, dans le cas où l'on emploie une quantité de levûre en pâte s'élevant, par exemple, à 15 ou 20 pour 100 du poids du sucre, on recueille après la fermentation moins de levûre qu'on en avait mis. Or, c'est précisément dans ces conditions que Thenard s'était placé; il avait employé 20 parties de levûre en pâte pour 100 de sucre.

Mais lorsqu'on descend à un poids de levûre en pâte qui n'est que 10 pour 100, et au-dessous, du poids du sucre, on recueille alors plus de levûre qu'on n'en a employé.

Et dans tous les cas, si l'on a soin de déterminer le poids de matière extractive azotée provenant de la levûre, qui est en dissolution dans la liqueur fermentée, on trouve que ce poids, ajouté au poids de la levûre après la fermentation, dépasse très-sensiblement le poids total de levûre primitif. L'augmentation s'élève environ à 1,2 ou 1,5 pour 100 du poids du sucre.

« La disparition de la levûre dans l'expérience de Thenard, dit M. Pasteur, n'est donc qu'apparente. On a recueilli moins de levûre, parce qu'on en avait employé beaucoup pour la fermentation, et que ce qui s'en était dissous, avait été supérieur au poids des nouveaux globules formés. De là, en ne tenant aucun compte de la matière dissoute, il y a eu une diminution apparente dans le poids de la levûre.

» Les principes que la levûre cède à la liqueur dépendent, et de sa solubilité naturelle, et de la solubilité des matériaux qu'isole en elle le travail de la fermentation.

» Voyons maintenant ce qui se passe lorsqu'il y a présence et excès de matières albuminoïdes étrangères.

» Je fais dissoudre 9^{gr},899 de sucre candi pur, et j'ajoute à la liqueur 20 centimètres cubes d'un liquide limpide préparé en faisant bouillir de la levûre de bière fraîche avec de l'eau distillée et filtrant la liqueur. Ces 20 centimètres cubes de liquide renfermaient 0^{gr},334 de matière albuminoïde et minérale très-propre à la vie des globules de levûre. Puis je dépose, après avoir porté le volume à 100 centimètres cubes, une trace de levûre fraîche qui se multiplie et provoque la fermentation totale du sucre, laquelle a été complète onze jours après.

» Je recueille alors toute la levûre formée. Elle pèse, sèche, 0^{gr},152.

» Le liquide fermenté, évaporé, traité par le mélange d'alcool et d'éther pour enlever la glycérine et l'acide succinique, laisse un résidu insoluble, azoté, capable de servir à de nouvelles fermentations. Il pèse 0^{gr},260.

» Ainsi on a employé 0^{gr},334 de substances albuminoïdes et minérales, et l'on a recueilli 0^{gr},152 de levûre + 0^{gr},200 de matière azotée et minérale non utilisée par la fermentation ou cédée par elle, ce qui donne un total de 0^{gr},412 dont la différence à 0^{gr},334 est de 0^{gr},078.

» Pour une fermentation de 100 grammes, cela ferait environ 0^{gr},8 d'augmentation, auxquels il faudrait ajouter une petite quantité de matière extractive enlevée par le mélange alcoolique éthéré, et qui, ainsi que nous l'avons vu, se trouve pour une part insignifiante dans la glycérine, et pour le reste, fixée sur le succinate de chaux dans la méthode d'analyse que j'ai donnée des liquides fermentés.

» J'ai répété bien souvent l'expérience qui précède, et toujours sensiblement avec les mêmes résultats, c'est-à-dire que, dans la fermenta-

tion du sucre en présence des matières albuminoïdes, il se forme à peu près 1 pour 100 (du poids du sucre) de levûre et de produits solubles, un peu moins par conséquent que lorsqu'on opère avec de la levûre toute formée et de l'eau sucrée pure : ce fait est une nouvelle preuve que les choses se passent de la même manière dans les fermentations avec la levûre et l'eau sucrée pure, ou avec la levûre, l'eau sucrée et les matières albuminoïdes.

La petite différence observée dans ces deux circonstances tient sans doute à ce que les globules qui se forment au sein d'un milieu où l'aliment azoté est en excès ont plus d'activité, et décomposent, sous un même poids, plus de sucre que ceux qui prennent naissance dans un milieu appauvri en aliments minéraux ou azotés. Elle pourrait être due également à des variations dans les conditions de l'assimilation pour des globules parfaits et pour des globules-bourgeons.

L'importance de ces résultats, considérés dans leurs rapports avec la théorie générale des phénomènes de la fermentation, a engagé M. Pasteur à en chercher une nouvelle confirmation dans des expériences qui paraissent aussi décisives que celles qui précèdent.

On vient d'essayer de prouver que la levûre de bière vit aux dépens du sucre et de sa matière azotée et minérale, soluble, ou pouvant le devenir durant la fermentation par le fait des mutations qui s'effectuent entre les principes qu'elle renferme.

Pour vérifier ce fait autant que possible, on a déterminé les poids de sucre que peuvent décomposer : 1° un poids connu de levûre de bière ; 2° la partie soluble d'un poids égal de la même levûre.

« J'ai pris, dit M. Pasteur, deux poids de levûre égaux chacun à $6^{gr},254$. L'une des portions a été mise à fermenter avec 100 grammes de sucre ; l'autre portion a été entretenue à l'ébullition avec de l'eau pure pendant une heure, puis filtrée, et la liqueur limpide, entièrement débarrassée des globules, a été mêlée à 100 grammes de sucre et à une trace impondérable de levûre fraîche pour semence.

» Un essai pareil fait sur une troisième portion de la même levûre a montré que les $6^{gr},254$ de la levûre cédaient à l'eau bouillante $0^{gr},325$ de matière azotée et minérale, avec un reste de $0^{gr},873$ de produits insolubles.

» Les fermentations ont eu pour ainsi dire une durée illimitée. Cette durée indéfinie des fermentations, lorsqu'il y a un excès de sucre, est un fait remarquable et assez facile à expliquer, suivant M. Pasteur. Nous savons, en effet, que les matières azotées de la levûre ne se détruisent pas. Il n'y a que des déplacements ou des modifications de ces matières, mais elles restent dans l'état complexe que nous sommes habitués à rencontrer dans ces produits. Celles qui sont solubles, se fixent, il est vrai, en partie à l'état insoluble sur les globules ; mais lorsqu'on tient compte de la puissance d'organisation des globules, on comprend que les globules anciens puissent céder à l'état soluble leurs

matières azotées solides, pour servir d'aliment aux globules récents. »

La durée interminable en quelque sorte de ces fermentations avec excès de sucre rend extrêmement difficiles et délicates les expériences du genre de celles qui sont décrites ici.

Quoi qu'il en soit, en étudiant les liqueurs après plusieurs mois, on trouve que, dans celle où la levûre avait été employée en nature, la fermentation était à peu près terminée, et que, dans l'autre avec principes solubles de levûre, près de 70 grammes de sucre avaient disparu. Mais il restait encore de la matière azotée dans le liquide, et nul doute qu'on aurait pu aller au delà de 70 grammes, surtout en la recueillant à part pour la faire servir à une nouvelle fermentation du même ordre. On comprend, en effet, toute la gêne que doit apporter à la vie des globules un aliment dilué à ce point d'être contenu dans 750 centimètres cubes d'eau, sous le poids de quelques centigrammes.

Cependant un poids donné de la partie soluble de la levûre de bière ne paraît pas pouvoir faire fermenter exactement autant de sucre que le poids brut de levûre qui aurait servi à fournir cette matière soluble. Tout porte à croire, en effet, qu'une certaine quantité de la portion des globules insoluble dans l'eau bouillante est capable de céder à la liqueur un poids sensible de sa matière azotée pendant l'acte même de la fermentation. Néanmoins l'expérience que nous venons de rapporter, montre quelle énorme proportion de sucre fermente par le fait seul de l'organisation des matières azotées et minérales immédiatement solubles, organisation provoquée par les globules eux-mêmes. Personne ne pourra plus douter que la fermentation de l'eau sucrée pure ne soit réellement une fermentation qui s'effectue en présence de matières albuminoïdes et minérales.

Nous donnerons ici les dosages d'azote des différents matériaux azotés qui ont été trouvés par M. Pasteur dans une fermentation alcoolique où la levûre était aussi épuisée que possible.

Dans une fermentation où l'on avait employé, pour faire fermenter 100 grammes de sucre, 1^{gr},198 de levûre lavée (poids de matière sèche, la proportion d'azote de cette levûre étant de 9,77 pour 100), on a recueilli 1,745 de levûre après la fermentation. Cette levûre renfermait 5,5 pour 100 d'azote. Le résidu extractif du liquide fermenté insoluble dans le mélange d'alcool et d'éther pesait 0,600 et contenait 3,8 pour 100 d'azote.

La matière extractive souillant le succinate de chaux pesait 0,500 et ne contenait que 1/2 pour 100 d'azote. Lorsqu'elle a été purifiée, elle n'en contient pas.

Ces dosages d'azote ont été effectués sur les produits de la fermentation où la levûre était le plus épuisée, et l'on voit que la levûre après la fermentation contenait encore une forte proportion d'azote. D'ailleurs sa diminution, comparée à celle de la levûre brute employée, s'explique immédiatement, en remarquant, d'une part, que 1,198 sont devenus 1,700 aux dépens du sucre, matière dépourvue d'azote, et de l'autre que ce

même poids de levûre, 1,198, a diminué en cédant au liquide une certaine quantité de la matière azotée soluble, puisqu'on retrouve 0,600 de produits solubles ; s'ils ne viennent pas entièrement de la levûre, ils sont fournis par elle en grande partie, puisqu'ils sont azotés. Telle est la double cause de la diminution de l'azote de la levûre pendant la fermentation : 1° augmentation de poids par le fait du sucre ; 2° diminution de poids par le fait de la solubilité de certains principes azotés de la levûre.

DE LA PRÉSENCE CONSTANTE DE LA GLYCÉRINE ET DE L'ACIDE SUCCINIQUE PARMI LES PRODUITS DE LA FERMENTATION ALCOOLIQUE.

Nous avons dit précédemment que, suivant M. Pasteur, la glycérine et l'acide succinique sont des produits de la fermentation alcoolique.

« On peut, par des moyens divers, dit M. Pasteur, mettre en évidence la formation de l'acide succinique dans la fermentation. Un des plus simples consiste à évaporer le liquide fermenté après l'avoir filtré pour séparer la levûre. Le résidu est traité à diverses reprises par de l'éther que l'on abandonne ensuite dans un verre à une évaporation spontanée. Le lendemain, toutes les parois sont couvertes de cristaux d'acide succinique. Au fond du vase, se trouve un sirop rempli de pareils cristaux et formé à peu près exclusivement par de la glycérine saturée d'acide succinique. L'éther dissout toujours partiellement la glycérine dans ces conditions.

» Ce procédé, qui ne conviendrait pas pour extraire et doser l'acide succinique, peut très-bien servir à le mettre en évidence dans tous les liquides fermentés, quelles que soient leur nature et leur origine.

» Quant à la glycérine, on opère à peu près comme il vient d'être dit ; seulement, au lieu de reprendre le résidu de l'évaporation du liquide fermenté par l'éther, on se sert d'éther mêlé d'alcool. Ce mélange dissout l'acide succinique et la glycérine, et laisse les matières extractives azotées. On évapore, on sature par l'eau de chaux, on évapore de nouveau à siccité, et l'on reprend par le même mélange d'alcool et d'éther qui ne dissout que la glycérine sans toucher au succinate de chaux.

» Mais lorsqu'il s'agit de déterminer quantitativement l'acide succinique et la glycérine et de les isoler entièrement de tous les autres produits de la fermentation, il faut prendre des précautions particulières sur lesquelles il est indispensable d'insister.

» La difficulté principale de l'analyse du liquide fermenté tient aux produits solubles que la levûre de bière apporte dans ce liquide ou qui résultent de ses transformations, auxquelles le sucre ne reste pas étranger. La nature de ces produits est toujours sensiblement la même, mais leur proportion varie avec les quantités de levûre et de sucre que l'on emploie.

» Dès que la levûre de bière est délayée dans l'eau sucrée, elle cède à la liqueur une partie de ses principes solubles emprisonnés à l'intérieur de ses globules. Des matières salines, principalement des phosphates et des

matières azotées albuminoïdes, entrent en dissolution, et les globules, puisant une partie de leur nourriture dans ces deux sortes de substances, vivent, bourgeonnent, se multiplient. »

Les transformations des tissus et des aliments donnent lieu à des modifications des produits primitifs ou à des corps nouveaux, les uns solides et insolubles, les autres liquides et solubles, qui restent dans la liqueur, et que nous y retrouvons après l'achèvement de la fermentation, mélangés avec les produits de dédoublement du sucre.

Ces considérations générales étant posées, occupons-nous de la séparation et du dosage de quelques-uns des produits de la fermentation alcoolique.

Le poids de la levûre employée est déterminé avec soin. Une autre portion également déterminée de la même levûre est pesée après dessiccation dans une étuve à eau bouillante, afin de connaître le poids total de matière sèche que renferme cette levûre.

Lorsqu'en examinant avec attention pendant quelques minutes la liqueur qui fermente, on ne voit plus s'élever du fond du vase aucune bulle de gaz, la fermentation est achevée. Dans le cas contraire, et lors même qu'il ne se dégagerait qu'une bulle microscopique après un intervalle de plusieurs minutes, nul doute qu'il n'existe encore du sucre non décomposé. Un moyen plus certain de s'en assurer consiste à essayer une petite quantité du liquide avec la liqueur cuivrique de Fehling. Si la réduction est nulle, c'est qu'il n'y a plus du tout de sucre. Ce moyen ne doit du reste être employé que comme contrôle du précédent, quand on juge que la fermentation est arrivée à son terme, parce que l'on donne de cette manière accès à l'air atmosphérique, ce qui peut avoir des inconvénients pour la suite de l'analyse. Supposons donc le cas ordinaire, celui d'une bonne fermentation alcoolique entièrement terminée.

Le liquide fermenté est filtré sur un filtre dont la tare a été faite avec un autre filtre de même papier. Après la dessiccation à 100°, une pesée donne le poids à l'état sec du dépôt de levûre qui s'est rassemblé peu à peu au fond du vase où s'est opérée la fermentation.

Le liquide filtré est soumis à une évaporation très-lente, réglée de manière qu'il faille douze à vingt heures pour évaporer 1/2 litre d'eau. Lorsqu'il reste environ 10 à 20 centimètres cubes de liquide, on achève l'évaporation dans le vide sec.

On ajoute alors de l'eau de chaux pure bien limpide jusqu'à neutralité. On évapore de nouveau avec les mêmes précautions, et l'on reprend le résidu par le mélange alcoolique éthéré qui ne dissout que la glycérine. Le succinate de chaux reste à l'état cristallin souillé d'une petite quantité de matière extractive ou d'un sel de chaux à acide incristallisable. Il est facile de débarrasser le succinate de chaux de cette impureté en le faisant digérer, avec de l'alcool à 80°, dans la capsule même où il se trouve, durant vingt-quatre heures; l'alcool dissout les matières étran-

gères et laisse intact, cristallisé, presque incolore, le succinate de chaux, qui peut être regardé alors comme suffisamment pur. Recueilli ensuite sur un filtre taré, il est desséché et pesé.

La glycérine, obtenue par l'évaporation très-lente dans une capsule tarée du liquide alcoolique qui la tient en dissolution, est également pesée. Cette évaporation s'achève encore dans le vide sec, où la glycérine ne doit être maintenue que deux ou trois jours; car elle y diminue de poids, même à la température ordinaire, lorsqu'elle est privée d'eau.

On obtient ainsi toute la glycérine du liquide fermenté sans perte sensible, et elle peut être regardée comme pure si elle provient d'un liquide fermenté sous l'influence d'une quantité suffisante et non exagérée de levûre de bière. Lorsqu'on emploie beaucoup plus de levûre qu'il n'en faut pour la proportion de sucre mise en expérience, la pureté de la glycérine s'en ressent, parce que la levûre renferme une très-petite quantité de principes qui sont solubles dans le mélange d'alcool et d'éther. La saveur de la glycérine en avertit bien vite. Il faut extrêmement peu de ces produits étrangers pour lui donner une saveur amère et piquante. Elle doit également se dissoudre sans résidu dans l'alcool absolu ou dans un mélange d'alcool et d'éther.

Appliquons la méthode précédente d'analyse à un exemple particulier.

« Je mets à fermenter, dit M. Pasteur, dans un flacon muni d'un tube à gaz plongeant dans l'eau :

Sucre candi.....	$100^{gr},000$
Eau pure.....	$700^{gr},000$
Levûre humide.....	$6^{gr},254$

» La fermentation dure très-longtemps parce qu'il y a très-peu de levûre.

» Une autre portion de la même levûre pesant $8^{gr},254$, desséchée à 100°, laisse un résidu de $1^{gr},582$.

» Les $6^{gr},254$ de levûre employée ne renfermaient donc que $1^{gr},198$ de matière sèche.

» Lorsque la cessation de tout dégagement de gaz et l'essai à la liqueur cuivrique eurent indiqué que tout le sucre avait disparu, le liquide fut filtré et le dépôt de levûre recueilli sur un filtre taré, puis pesé après dessiccation à 100°.

» Le liquide, évaporé avec les ménagements que j'ai indiqués, devient sirupeux et se remplit de longs cristaux, feuilletés, d'acide succinique. La cristallisation de cet acide n'a lieu que dans des cas exceptionnels, lorsqu'on a employé très-peu de levûre. C'est qu'alors les matières albuminoïdes cédées par la levûre au liquide fermenté sont en quantité relativement faible. La cristallisation de l'acide succinique n'a pas lieu si la levûre a fourni beaucoup de matières solubles.

» Le résidu de l'évaporation dans le vide sec est traité par le mélange d'alcool et d'éther à diverses reprises. Il laisse une masse brune, plastique, qui, reprise par l'eau et desséchée, constitue une matière très-complexe, dont la teneur en azote était dans le cas actuel de 3,8 pour 100.

» Cette masse, dissoute dans de l'eau sucrée, peut y produire un commencement de fermentation alcoolique si l'on y sème quelques globules de levûre frais. Elle a les propriétés générales de l'extrait d'eau de levûre et une composition analogue.

» Le liquide alcoolique éthéré, après son évaporation, a été neutralisé par l'eau de chaux : il a exigé pour la saturation 0,350 de cette base. S'il n'y avait que de l'acide succinique, cette proportion de chaux en accuserait $0^{gr},737$.

» Le liquide saturé, évaporé avec les précautions déjà décrites, est traité de nouveau par le mélange d'alcool et d'éther, qui, cette fois, ne dissout que la glycérine et ne touche pas au succinate de chaux. Ce sel est tout à fait insoluble dans le mélange alcoolique éthéré. Le nouveau liquide, tenant en solution la glycérine est évaporé avec les mêmes soins. Après plusieurs jours de dessiccation dans le vide, la glycérine pèse $3^{gr},640$.

» Quant au résidu laissé insoluble dans le dernier traitement par l'alcool et l'éther, il est grenu, cristallin et souillé par places d'une matière cornée, hygrométrique, qu'il est facile d'enlever en laissant digérer le sel sec avec de l'alcool à 80° pendant une nuit à la température ordinaire. Il est inutile d'agiter. On recouvre seulement la capsule d'une lame de verre.

» Il reste alors du succinate de chaux cristallisé, à peine coloré, et offrant exactement, après dessiccation dans l'étuve à huile, la composition du succinate de chaux, $C^8H^4O^6,2CaO$. Son poids était égal à 0,890, ce qui correspond à 0,673 d'acide succinique. La différence tient à ce qu'une petite quantité de la chaux est employée à saturer, outre l'acide succinique, cette matière incristallisable (jouant le rôle d'acide à équivalent élevé) qui souille le succinate de chaux et que l'on enlève par l'alcool à 80°. Cette substance prend naissance pendant la fermentation par suite des mutations qui s'accomplissent dans les principes de la levûre. Son poids n'atteint que 1 à 2 décigrammes à l'ordinaire pour une fermentation de 100 grammes de sucre ; mais sa proportion varie avec le poids de levûre employé, et il y en a d'autant plus que l'on a employé moins de levûre. Ainsi, dans le cas actuel, son poids s'est élevé jusqu'à $0^{gr},500$. Cette circonstance tend à faire croire que la matière qui souille le succinate de chaux, est le produit de l'altération des globules de levûre. Moins on emploie de levûre, plus il y a de désorganisation dans les globules, et plus augmente le poids des matières qui sont le produit de cette désorganisation.

» En résumé, nous avons employé :

» 100 grammes de sucre et 1,198 de levûre, et nous avons obtenu après la fermentation :

Acide succinique, $C^8H^6O^8$.....	0,673
Glycérine.....	3,640
Total...	4,313

» Nous verrons bientôt que la proportion de sucre qui échappe à l'équation de Lavoisier et de Gay-Lussac, est sensiblement plus élevée que ce résultat ne l'indique. Un poids de sucre assez notable se transforme encore en d'autres produits différents de l'acide succinique et de la glycérine.

» Mais, auparavant, recherchons si la levûre prend part à la formation des nouvelles substances que nous venons de reconnaître parmi les matériaux ordinaires de la fermentation alcoolique.

» La comparaison des poids de glycérine et de levûre dans l'expérience précédente prouve suffisamment que les éléments de la glycérine sont fournis par ceux du sucre, et que la levûre n'y a point de part. On n'avait employé que 1,198 de levûre et l'on a recueilli 3,6 de glycérine.

» Mais, pour l'acide succinique, cela est moins évident. L'expérience suivante a été disposée de manière à fournir un poids d'acide succinique supérieur au poids total des principes du ferment. Elle est tout à fait décisive.

» A une solution de 100 grammes de sucre candi pur, j'ai ajouté un poids total de matières albuminoïdes et minérales, égal à $0^{gr},385$, propres à la multiplication des globules de levûre. Il suffit, pour se procurer de telles matières et en connaître le poids, de faire bouillir de la levûre fraîche avec de l'eau distillée, de filtrer la liqueur que l'on partage en deux portions, dont l'une est évaporée à siccité et desséchée à 100°, afin de connaître la quantité totale de matière que renferme la liqueur sous un volume déterminé.

» Cette matière soluble est tout à fait propre à la multiplication des globules de levûre, si elle est mêlée préalablement à de l'eau sucrée et qu'on y sème ensuite quelques globules de levûre frais.

» A la liqueur formée de 100 grammes de sucre et de $0^{gr},385$ de matières albuminoïdes et minérales, j'ai ajouté, suivant ces prescriptions, une quantité très-minime et pour ainsi dire impondérable de levûre fraîche. Les globules se sont multipliés en assimilant du sucre et des matières minérales et albuminoïdes, et corrélativement le sucre a fermenté.

» Le sucre étant en grand excès, la fermentation a duré plusieurs mois sans être achevée. J'y ai mis fin lorsqu'elle était assez avancée pour le but que je me proposais d'attendre.

» Un dosage effectué à l'aide de la liqueur cuivrique a montré qu'il restait encore dans la liqueur $30^{gr},941$ de sucre. J'ai reconnu ensuite qu'il s'était formé 0,47 d'acide succinique, c'est-à-dire que le poids

d'acide succinique surpassait le poids total de matière soluble de levûre employée.

» D'autre part, le dépôt de levûre pesait 0gr,400 après dessiccation à 100°.

» L'acide succinique vient donc du sucre aussi bien que la glycérine.

» Les éléments de la levûre ne prennent aucune part à la formation de ces produits. »

M. Pasteur a fait varier la température, la pression, les poids de levûre, les poids de sucre, la nature des sucres, l'origine et la nature des levûres, l'état de neutralité et d'acidité du milieu; il s'est servi de levûres tout organisées; d'autres fois il les a fait naître spontanément par le contact de l'air à l'origine ou par la semence de globules frais de levûre adulte. Dans toutes ces circonstances si multipliées, il n'a jamais pu éviter la formation, soit de la glycérine, soit de l'acide succinique. Ce sont des produits constants de la fermentation alcoolique au même titre que l'acide carbonique et l'alcool. Il faut y joindre une portion sensible de cellulose provenant du sucre et de la matière grasse, qui se fixent sur les globules dont l'organisation et le développement sont corrélatifs de toute fermentation alcoolique.

On pourrait croire que la glycérine et l'acide succinique sont des produits accessoires de la fermentation alcoolique, peut-être corrélatifs d'une autre fermentation parallèle, accomplie sous une influence particulière et inconnue; et qu'il faudrait faire deux parts dans le sucre, l'une se dédoublant en alcool et acide carbonique, l'autre qui donnerait de la glycérine, de l'acide succinique et de l'acide carbonique. Le dédoublement du sucre en alcool et acide carbonique resterait donc non-seulement possible chimiquement, mais serait encore réalisé dans l'acte de la fermentation alcoolique, où nous trouverions l'exemple de deux réactions chimiques simultanées s'accomplissant en vertu de forces distinctes.

« Sans nul doute, je m'arrêterais à cette manière de voir, dit M. Pasteur, si j'avais pu, dans quelques cas particuliers, faire fermenter un sucre sans qu'il y eût production d'acide succinique et de glycérine. Mais, dans plus de cent analyses de fermentations effectuées dans les conditions les plus différentes, je n'ai jamais obtenu ce résultat. J'ai vu quelquefois diminuer ou augmenter les proportions de ces deux produits, sans que leur rapport fût modifié sensiblement dans la limite d'exactitude de mes procédés analytiques; mais, dans aucun cas, ils n'ont disparu. »

D'après ce que nous venons de voir, la glycérine, l'acide succinique, l'alcool et l'acide carbonique sont des produits constants de la fermentation alcoolique, mais ils ne sont pas les seuls produits de cette fermentation.

Pour bien nous en rendre compte, revenons aux dosages des différentes matières de la fermentation, et occupons-nous principalement

des matériaux de la levûre et de la part que le sucre peut avoir dans les mutations de ses tissus.

Le poids total de la levûre employée était 1gr,198.

Or, en déterminant, 1° le poids de levûre déposée après l'avoir recueillie sur un filtre taré et l'avoir desséchée à 100°, 2° le poids de matière extractive insoluble dans le premier traitement par l'alcool et l'éther, 3° le poids de matière qui souillait le succinate de chaux et que nous avons enlevée par l'alcool à 80°, on trouve, suivant M. Pasteur (toutes les pesées ayant été faites à 100° dans les mêmes conditions jusqu'à ce que les poids soient devenus invariables) :

Levûre, dépôt après la fermentation	1,700
Extrait insoluble dans l'alcool et l'éther	0,631
Matière souillant le succinate de chaux	0,500
	2,831

Si l'on défalque le poids primitif de la levûre, 1gr,198, on trouve 1gr,653 qui est l'excès du poids de la levûre et de ses matières solubles après la fermentation, sur ce qu'ils étaient auparavant. 100 grammes ont donc cédé plus de 1 gramme et demi à la levûre.

Dans ce poids, la cellulose des nouveaux globules qui se sont formés pendant la fermentation elle-même, entre pour une bonne part.

Quoi qu'il en soit, nous voyons que la levûre prend quelque chose au sucre, et si nous ajoutons ce que le sucre cède de ce côté, aux poids de glycérine et d'acide succinique, nous trouvons :

Glycérine	3,640
Acide succinique	0,673
Cellulose et matières indéterminées	1,633
	5,946

DE L'ÉQUATION DE LA FERMENTATION ALCOOLIQUE.

Nous avons déjà fait observer que l'équation

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} = \underbrace{2(C^4H^6O^2)}_{\text{Alcool.}} + \underbrace{2(C^2O^4)}_{\text{Acide carbonique.}}$$

est purement théorique.

« Un examen attentif des résultats qui précèdent, dit M. Pasteur, ne peut permettre aucun doute à cet égard, et nous conduit en outre bien vite à une réflexion importante.

» Comparons les formules du sucre, de l'acide succinique et de la glycérine :

Sucre fermentescible	$C^{12}H^{12}O^{12}$	= 180	C = 6, H = 1, O = 8.
Acide succinique	$C^8H^6O^8$	= 118	
Glycérine	$C^6H^8O^6$	= 92	

» On voit immédiatement que l'acide succinique est moins hydrogéné que le sucre, et que la glycérine l'est davantage, et qu'en faisant la somme des équivalents de l'acide succinique et de la glycérine, le carbone, l'hydrogène et l'oxygène se trouvent dans les rapports où ils existent dans le sucre.

» En d'autres termes, si l'analyse des produits de la fermentation alcoolique nous avait donné des poids de glycérine et d'acide succinique qui fussent dans le rapport de 92 glycérine et 118 acide succinique, il serait facile de comprendre que le sucre peut être la source de ces deux produits. Mais, tout au contraire, le rapport des poids de la glycérine et de l'acide succinique, au lieu d'être $\frac{92}{118} < 1$, est à peu près $\frac{3,5}{0,7} = 5$.

» Il est donc matériellement impossible que le sucre donne de l'acide succinique et de la glycérine dans les proportions précédentes, sans fournir en même temps un autre produit, soit beaucoup moins hydrogéné, soit beaucoup plus oxygéné que le sucre lui-même. Il est facile de voir, par la comparaison des formules du sucre, de la glycérine, de l'acide succinique, que le poids du corps dont l'existence est commandée par les proportions relatives de ces deux derniers produits, doit s'élever à plus de 1 gramme, à moins que ce ne soit de l'acide carbonique, auquel cas son poids pourrait être moindre.

» Ces réflexions, jointes aux résultats de mes analyses des produits solides de la fermentation, me portèrent à croire que l'équilibre entre l'acide succinique et la glycérine devait être rétabli par les substances volatiles de la fermentation, et celles-ci étant formées d'eau, d'alcool et d'acide carbonique, la compensation cherchée ne pourrait être due qu'à l'acide carbonique. Le dosage exact de ce gaz offrait donc un intérêt particulier : il a été effectué en faisant fermenter le sucre dans un vase jaugé, primitivement plein de mercure, où l'on introduit successivement les matériaux de la fermentation. Mais cette méthode exige que l'on opère sur un poids de sucre assez minime, par la difficulté de manier sur le mercure des vases d'une grande capacité. Ceux dont je me suis servi, avaient un volume de 350 à 450 centimètres cubes, le col compris. Nous donnerons ici le détail d'une expérience.

» Un ballon à long col gradué est renversé sur le mercure. J'y fais passer en premier lieu $1^{gr},440$ de sucre candi; puis, à l'état de pâte un peu ferme et sous forme de boulette, $0^{gr},3$ de levûre lavée fraîche. Enfin j'introduis dans le ballon $8^{gr},980$ d'eau à 15°, puis je porte à l'étuve de 25° à 33°.

» Quinze jours après, la fermentation est terminée, et je me suis assuré en effet ultérieurement par la liqueur cuivrique qu'il n'y avait plus traces de sucre.

Si l'équation

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 2(C^4H^6O^2) + 4CO^2$$

était celle de la fermentation alcoolique, 1,440 de sucre candi devraient

donner $374^{cc},8$ d'acide carbonique à 0° et 760 de pression. Or, après toutes les corrections de température et de pression, j'ai trouvé, pour le volume du gaz, à 0° et à 760, un volume égal à 358,0.

» La différence avec le volume théorique est de $16^{cc},8$. $16^{cc},8$ d'acide carbonique pèsent $0^{gr},0332$ et correspondent à $0^{gr},0645$ de sucre candi, de telle sorte qu'en partant du dosage de l'acide carbonique, on trouve que, sur les $1^{gr},440$ de sucre candi employé, il y en a $0^{gr},0645$ qui ont disparu sans obéir à l'équation théorique. Cela correspond à une perte de 4,4 pour 100 du poids du sucre mis en expérience.

» L'analyse du liquide fermenté montre d'abord qu'il n'y reste pas trace de sucre. Après la filtration et l'évaporation ménagée, j'ai saturé le liquide par l'eau de chaux. Il a fallu $4^{cc},3$ d'une eau de chaux dont 28 centimètres cubes neutralisent $0^{gr},06125$ d'acide sulfurique, SO^3,HO. On déduit de ces données, en ramenant à 100 de sucre, qu'il s'est formé 0,784 d'acide succinique, nombre qui doit être un peu élevé, parce qu'une petite quantité de la chaux est saturée par un autre acide que l'acide succinique. La levûre elle-même apporte un peu d'acide. Il a fallu $0^{cc},3$ d'eau de chaux pour saturer les acides d'un poids de levûre égal à celui de la levûre employée. Tout cela réduit la proportion d'acide succinique à 0,7 pour 100 du poids du sucre.

» La glycérine a été déterminée avec soin; elle pesait $0^{gr},0505$, ce qui correspond à 3,5 pour 100 du poids du sucre.

» Les proportions des différents produits de la fermentation sont ici à peu de chose près ce qu'ils étaient dans la fermentation de 100 grammes de sucre.

» Ce n'est donc pas une perte de 4,4 pour 100 du poids du sucre que nous devrions trouver par le dosage de l'acide carbonique, mais une perte de 6 pour 100 environ, parce qu'il faut ajouter à la glycérine et à l'acide succinique, d'une part l'augmentation du poids de la levûre, de l'autre les matières destinées à rétablir l'équation entre le sucre, l'acide succinique et la glycérine. La différence entre le résultat théorique et le résultat expérimental aurait dû être de $22^{cc},2$ au lieu de $16^{cc},8$. Différence $= 5^{cc},4$. L'erreur sur le volume de l'acide carbonique ne pouvant être à beaucoup près de cet ordre, il faut admettre nécessairement qu'il y a plus d'acide carbonique formé que n'en exige l'équation

$$C^{12}H^{12}O^{12} = 2(C^4H^6O^2) + 4CO^2$$

appliquée au poids total de sucre $1^{gr},440$ diminué des $\frac{6}{100}$ de ce poids. En d'autres termes, la réaction qui donne l'acide succinique et la glycérine, fournirait, prise à part, une certaine proportion d'acide carbonique. Nul doute que l'équilibre entre l'acide succinique et la glycérine d'une part, et le sucre de l'autre, ne soit rétabli par cet excès de gaz carbonique. Non-seulement nous pouvions pressentir ce résultat par la différence des proportions de glycérine et d'acide succinique et l'absence de

toute matière solide fort oxygénée parmi les autres produits de la fermentation, mais le dosage de l'acide carbonique seul établit matériellement qu'il se forme un volume de ce gaz supérieur à celui qu'exige l'équation de Lavoisier et de Gay-Lussac appliquée à tout le sucre qui la peut subir.

» Il reste donc à chercher entre les éléments du sucre et ceux de l'acide succinique, de la glycérine et de l'acide carbonique, une équation qui puisse être regardée, sinon comme l'expression rigoureuse des faits, au moins comme leur expression très-approchée.

» L'équation suivante concorde avec les résultats des analyses. Je n'oserais cependant pas la donner comme exacte; mais il est probable qu'elle est peu éloignée de la vérité, et qu'elle se simplifierait si l'on pouvait y faire entrer plus complétement les détails du phénomène.

» Ce qui importe surtout ici est l'équation du fait matériel entre le sucre et la somme des principaux produits. Quant à l'équation chimique formulée en équivalents, est-il bien possible de l'établir pour un acte aussi compliqué? Au moment où il se fait de l'alcool, il se forme simultanément de l'acide carbonique, de l'acide succinique, de la glycérine, de la cellulose, de la matière grasse, et sans doute beaucoup d'autres substances peut-être aussi essentielles que ces deux dernières à la vie des globules et par suite au phénomène de transformation chimique du sucre, bien que leur poids total doive être extrêmement minime.

» La science est trop peu avancée pour espérer mettre en équation rigoureuse un acte chimique corrélatif d'un phénomène vital.

» Cependant des doutes pourraient s'élever sur l'exactitude de mes résultats, s'il n'était pas possible d'établir une équation entre le sucre et les principales matières qui accompagnent l'acide carbonique et l'alcool, puisque, de leur côté, ces deux derniers produits paraissent former équation avec une portion du sucre.

» Or, on trouve que 4,5 de sucre candi, en se détruisant selon l'équation

$$\underbrace{49(C^{12}H^{11}O^{11})}_{\text{Sucre.}} + \underbrace{109(HO)}_{\text{Eau.}} = \underbrace{12(C^{8}H^{6}O^{8})}_{\text{Acide succinique.}} + \underbrace{72(C^{6}H^{8}O^{6})}_{\text{Glycérine.}} + \underbrace{60(CO^{2})}_{\text{Acide carbonique.}}$$

fournissent :

Acide succinique.....	0,760
Glycérine.....	3,607
Acide carbonique.....	0,708
Total....	5,075

» Ces nombres, en ce qui concerne la glycérine et l'acide succinique, diffèrent peu de ceux de l'expérience, pour une fermentation de 100 grammes de sucre. La proportion de l'acide carbonique est bien également celle qui est exigée. En effet, si l'on prend les 0,708 cen-

tièmes de 1gr,440 qui est le poids de sucre de la fermentation que nous avons examinée, on trouve 0gr,010. Or, 0gr,010 d'acide carbonique représentent 5 centimètres cubes de gaz carbonique. C'est précisément l'excès de volume de ce gaz dans cette fermentation, calculé d'après les poids des matières autres que l'alcool et l'acide carbonique qui lui correspond.

» Tout s'accorde donc pour nous faire admettre qu'indépendamment de l'acide succinique, de la glycérine et des autres produits au nombre desquels se trouve la cellulose, il se forme de l'acide carbonique intimement lié à l'existence de l'acide succinique et de la glycérine et rétablissant l'équation entre ces produits et le sucre.

» Un fait inattendu m'a inspiré quelques doutes sur les mesures et les conséquences précédentes, c'est que la levûre, mise en présence d'une très-petite quantité de sucre, après l'avoir transformé à la manière ordinaire, exerce son activité sur ses propres tissus avec une grande énergie et fournit ainsi des quantités relativement considérables d'acide carbonique et d'alcool. On pouvait naturellement se demander si l'excès de gaz carbonique trouvé dans les expériences analogues aux précédentes, ne pourrait pas être attribué à ce phénomène de fermentation des matières hydrocarbonées, postérieurement à la disparition du sucre.

» Un moyen très-simple de s'en rendre compte était de produire la fermentation du sucre à l'aide d'une matière albuminoïde et d'une quantité en quelque sorte impondérable de levûre employée seulement comme semence. Il ne pourrait se former de cette manière que la quantité de levûre nécessaire au dédoublement du sucre; et dans tous les cas, comme la cellulose de la levûre qui prendrait naissance, serait constituée par une portion du sucre, si elle venait à se décomposer elle-même partiellement, les produits de cette décomposition seraient en définitive originaires du sucre mis en fermentation.

» Je refis donc une expérience semblable à celle décrite précédemment, sans employer de levûre ordinaire, mais en employant seulement les substances propres à la faire développer sous l'influence de quelques globules frais et adultes.

» Dans un ballon de 400 centimètres cubes gradué sur son col, j'introduisis en premier lieu 1gr,498 de sucre, puis 0gr,165 de matière albuminoïde et minérale dissoute dans 10cc,2 d'eau pure, mêlée d'une quantité extrêmement petite de levûre fraîche. La fermentation fut achevée au bout de huit jours. Toutes corrections faites, le volume total du gaz carbonique, à 0° et 760 de pression, s'est trouvé égal à 372cc,8.

» D'après l'équation théorique, 1,498 de sucre candi devraient fournir 389cc,9; différence 17cc,1 de gaz carbonique. Cette différence correspond à 4,38 pour 100 de perte sur le poids du sucre. C'est le même résultat que précédemment. La perte du sucre, calculée d'après le dosage de l'acide carbonique, est trop faible de 1,5 pour 100.

» La cause d'erreur n'existe donc pas, et nous pouvons admettre en

toute sécurité que si l'on se sert d'une quantité de levûre qui n'est pas trop grande, elle a, après avoir fait fermenter le sucre, assez perdu de son activité pour ne plus pouvoir se détruire partiellement elle-même, et tout l'acide carbonique dégagé dans ces conditions provient exclusivement du sucre mis en fermentation. »

DU RÔLE DE L'OXYGÈNE DANS LA FERMENTATION.

En examinant les procédés de M. Appert pour la conservation des substances végétales et animales, Gay-Lussac remarqua que du moût de raisin qui avait été conservé sans altération pendant une année entière, entrait en fermentation quelques jours après avoir été transvasé. Ce fait, dû à M. Appert, fit soupçonner à Gay-Lussac que l'air avait une certaine influence sur la fermentation, et le conduisit aux expériences que nous allons citer :

« J'ai pris, dit Gay-Lussac, une bouteille de moût de raisin conservé depuis un an et parfaitement limpide : j'ai transvasé le moût dans une autre bouteille que j'ai bouchée exactement, et je l'ai exposé à une température de 15° à 30°. Huit jours après, le moût a perdu sa transparence; la fermentation s'y est établie, et bientôt il s'est trouvé changé en une liqueur vineuse, moussant comme le meilleur vin de Champagne. Une seconde bouteille de moût conservé depuis un an, comme le précédent, mais qui n'avait pas eu le contact de l'air, n'a présenté aucun indice de fermentation, quoique placé dans les circonstances les plus favorables pour la développer.

» J'ai pris alors cette bouteille de moût de raisin, et, après avoir fait un trait profond au col avec une lime, je l'ai renversée sur un bain de mercure, et j'en ai détaché facilement le col sans que le moût eût le contact de l'air. J'en ai fait passer une portion sur le mercure dans une cloche contenant une petite quantité de gaz oxygène, et une seconde portion dans une autre parfaitement purgée d'air. La première a fermenté en peu de jours; mais la seconde n'a présenté aucun indice de fermentation, même au bout de quarante jours. En absorbant, par la potasse, le gaz acide carbonique qui s'était dégagé pendant la fermentation de la première portion, il n'est resté qu'un résidu extrêmement faible : par conséquent, le gaz oxygène que j'avais ajouté, avait été absorbé en très-grande partie.

» Ces résultats prouvent manifestement que le moût conservé pendant longtemps ne peut point fermenter sans le contact du gaz oxygène. Pour acquérir encore une plus grande certitude à cet égard, j'ai analysé par l'eudiomètre de Volta l'air qui se trouvait dans plusieurs bouteilles de moût conservé depuis un an, et je n'y ai point trouvé d'oxygène.

» J'ai opéré de la même manière sur du suc de groseilles et du moût de raisin, récemment préparés, mais qui avaient été exposés dans des

bouteilles bien bouchées à la température de l'eau bouillante, et j'ai été conduit absolument aux mêmes résultats.

» Il est très-remarquable que, lorsqu'on a transvasé un suc fermentescible, conservé depuis longtemps, qui fermenterait parce qu'il a eu le contact de l'air, on peut lui enlever facilement cette propriété en l'exposant de nouveau dans des bouteilles bien bouchées à la température de l'eau bouillante. On observe que, par cette dernière opération, il perd sa transparence, et qu'il forme ensuite un léger dépôt. Pendant la fermentation d'un suc bien limpide, il se forme aussi un dépôt ; mais il y a cette différence, que ce dernier est propre à exciter la fermentation, tandis que celui qui se forme dans un suc exposé à la température de l'eau bouillante, ne jouit plus de cette propriété.

» D'après ces divers résultats, j'ai regardé comme très-probable que le moût de raisin récemment obtenu ne fermenterait point si l'on écrasait le raisin sans le contact de l'air. En conséquence, j'ai pris une cloche dans laquelle j'ai introduit de petites grappes de raisin parfaitement intactes, et, après l'avoir renversée sous le mercure, je l'ai remplie cinq fois de suite de gaz hydrogène, pour chasser les plus petites portions d'air atmosphérique : après cela, j'ai écrasé le raisin dans la cloche au moyen d'une tige de fer, et je l'ai exposé à une température de 15° à 20°. Vingt-cinq jours après, la fermentation ne s'était pas manifestée, tandis qu'elle s'était déclarée le jour même dans du moût auquel j'avais ajouté un peu d'oxygène. Pour m'assurer que c'était à cause de l'absence de ce gaz que la fermentation ne s'était pas manifestée dans la première cloche, j'y ai introduit un peu d'oxygène, et, peu de temps après, elle a été très-vive. J'ai remarqué, dans ces deux dernières expériences, que l'oxygène était absorbé presque complétement ; mais je ne puis affirmer s'il s'est combiné avec le carbone ou avec l'hydrogène. J'ai obtenu un volume de gaz acide carbonique cent vingt fois plus considérable que celui du gaz oxygène que j'avais ajouté au moût de raisin : d'où il est évident que, *si l'oxygène est nécessaire pour commencer la fermentation, il ne l'est point pour la continuer.*

» Si le raisin se conserve longtemps sans fermenter, c'est parce que l'enveloppe extérieure ne donne point accès à l'oxygène, et non, comme le supposait Fabroni, parce que le ferment et la matière sucrée sont dans des cellules séparées.

» Cette action de l'oxygène sur les sucs fermentescibles, ajoute Gay-Lussac, s'observe encore dans les substances animales. J'ai vu préparer chez M. Appert des bouteilles contenant du bœuf, du mouton, du poisson même et des champignons, et un mois après, ces diverses substances ont été trouvées parfaitement conservées. Exposées à l'air, elles entreraient promptement en putréfaction à la manière des substances animales fraîches ; si, au contraire, on a la précaution de les remettre en bouteilles lorsqu'elles ont eu le contact de l'air pendant quelques heures seulement et de les exposer ensuite à la chaleur de l'eau bouillante, elles peuvent

se conserver ainsi très-longtemps. Mais si les bouteilles sont mal bouchées ; si, surtout, la chaleur n'a pas été suffisamment prolongée, et que tout le gaz oxygène contenu dans les bouteilles n'ait pas été absorbé, la putréfaction ne tarde pas à s'y développer. On peut se convaincre, en effet, en analysant l'air des bouteilles dans lesquelles les substances ont été bien conservées, qu'il ne contient plus d'oxygène ; et que l'absence de ce gaz est par conséquent une condition nécessaire pour la conservation des substances animales et végétales. »

L'opinion émise alors par M. Gay-Lussac relativement à l'action de l'oxygène de l'air dans la fermentation, a été admise pendant longtemps par la plupart des chimistes.

« La cause prochaine des transformations qu'éprouvent les êtres organisés après la mort, dit Liebig, est l'action exercée par l'oxygène de l'air sur leurs parties constituantes. Cette action ne s'effectue que dans certaines conditions de température et en présence de l'eau ; elle est entravée par le grand froid et par la chaleur de l'eau bouillante : elle s'observe très-bien dans les fruits, et en général dans les parties végétales molles, lorsqu'une lésion, pratiquée à la surface, vient mettre le suc qu'elles contiennent en contact avec l'air.

» Lorsqu'on écrase une pomme, la réaction chimique commence à la partie lésée : il se produit une tache brune dont le cercle s'étend concentriquement et d'une manière régulière, jusqu'à ce que toute la pomme soit pourrie et convertie en une masse brune, molle et pâteuse. Le jus de raisin, tant qu'il est préservé du contact de l'air par la peau du grain, n'éprouve aucune altération sensible ; le grain ne fait que se dessécher ; mais une légère lésion suffit pour altérer promptement le jus. Quand on coupe une pomme de terre ou une betterave, on voit en peu de minutes brunir la face mise à nu par le couteau.

» Les sécrétions animales se comportent entièrement comme les sucs végétaux. A l'état de santé, le lait dans le pis de la vache, l'urine dans la vessie, n'éprouvent aucune altération ; mais, au contact de l'air, le lait se caille et dépose du fromage sous la forme d'une masse gélatineuse, sans dégager du gaz ; l'urine, d'abord acide, devient alcaline, et, si l'on y ajoute ensuite un acide, elle produit une effervescence d'acide carbonique.

» Une semblable décomposition s'opère, après la mort, dans le corps de l'homme et dans celui des animaux ; elle commence dans les parties intérieures, par celles qui se trouvent, comme le poumon, en contact immédiat avec l'air ; elle s'établit de préférence, chez les blessés, dans la blessure, chez les malades, en général, dans la partie affectée. La mort n'est donc, dans beaucoup de cas, que la conséquence d'une semblable réaction chimique dans les parties internes. Cette réaction commence avec la maladie dont elle est la cause prochaine, et se poursuit après la mort.

» Ce qu'il y a de plus remarquable, dans la plupart de ces phéno-

mènes, c'est la continuation de la décomposition chimique dans les substances mises complétement à l'abri de l'oxygène, après un premier contact de l'air. En effet, le moût de raisin continue de fermenter dans les tonneaux les mieux clos. Le vin de Champagne fait souvent éclater les bouteilles les plus résistantes ; le lait se caille et s'aigrit dans les vases les mieux scellés. »

Le contact de l'oxygène donne évidemment lieu à une réaction chimique qui modifie complétement les propriétés des matières organiques. Ce changement de propriétés est une conséquence d'un changement de composition. Avant le contact de l'oxygène, les parties constituantes de ces matières se trouvent dans une disposition moléculaire qui les empêche de réagir ; l'accès de l'oxygène sur une seule molécule suffit pour rompre l'équilibre de tout le système, pour déterminer des groupements nouveaux ; car, comme le prouve la continuation de la réaction, même en l'absence de l'oxygène, l'état de décomposition de cette seule molécule se communique peu à peu à toutes les autres.

Liebig admet donc, comme Gay-Lussac, que l'oxygène est nécessaire pour commencer la fermentation, mais qu'il ne l'est pas pour la continuer.

Une expérience du docteur Schwann est venue apporter dans la question un progrès très-notable. Dans le mois de février 1837, M. Schwann publia les faits suivants : Une infusion de chair musculaire est mise dans un ballon de verre ; on ferme ensuite le ballon à la lampe, puis on l'expose tout entier à la température de l'eau bouillante, et, après son refroidissement, on l'abandonne à lui-même. Le liquide ne se putréfie pas. Jusque-là il ne se montre rien de nouveau. Mais il était bien désirable, ajoute M. Schwann, de modifier l'essai de telle manière qu'un renouvellement de l'air devînt possible, avec cette condition, toutefois, que le nouvel air fût préalablement chauffé comme l'est celui du ballon à l'origine. M. Schwann répète alors l'expérience précédente en adaptant au col du ballon un bouchon percé de deux trous traversés par des tubes de verre coudés et recourbés, de manière que leurs courbures soient plongées dans des bains d'alliage fusible entretenus à une température voisine de celle de l'ébullition de mercure. A l'aide d'un aspirateur, on renouvelle l'air, qui arrive froid dans le ballon, après avoir été échauffé en passant dans la portion des tubes entourés d'alliage fusible. On commence l'expérience en faisant bouillir le liquide. Le résultat est le même que dans l'expérience d'Appert. Il n'y a pas d'altération du liquide organique.

L'air chauffé, puis refroidi, laisse donc intact du jus de viande qui a été porté à l'ébullition. Cela rendait inadmissible l'assertion de Gay-Lussac sur le rôle de l'oxygène dans les procédés de conserve d'Appert et dans la fermentation alcoolique.

Cependant, sur ce dernier point, il y avait des doutes à garder ; en effet, dans ce même travail du docteur Schwann, outre l'expérience sur le bouillon de viande, laquelle touchait à la cause de la putréfaction, il

y en a une autre relative à la fermentation alcoolique, qu'il faut rappeler. L'auteur remplit quatre flacons d'une solution de sucre de canne mêlée avec de la levûre de bière; puis, après les avoir bien bouchés, il les place dans l'eau bouillante et les renverse ensuite sur la cuve à mercure. Après leur refroidissement, il y fait arriver de l'air, ordinaire dans deux d'entre eux, calciné dans les deux autres. Au bout d'un mois, il y eut fermentation dans les flacons qui avaient reçu l'air ordinaire; elle ne s'était pas encore manifestée dans les deux autres après deux mois d'attente. Mais en répétant ces expériences, il trouva qu'elles ne réussissent pas toujours aussi bien, et que quelquefois la fermentation ne se déclare dans aucun des flacons, par exemple lorsqu'on les a maintenus trop longtemps dans l'eau bouillante, et quelquefois, d'autre part, le liquide fermente dans les flacons qui ont reçu l'air calciné.

Le docteur Schwann déduisit de ces expériences la conclusion suivante: « Pour la fermentation alcoolique, comme pour la putréfaction, ce n'est pas l'oxygène, du moins l'oxygène seul de l'air atmosphérique, qui les occasionne, mais un principe, renfermé dans l'air ordinaire, que la chaleur peut détruire. »

Les expériences du docteur Schwann ont été répétées par plusieurs observateurs. MM. Ure et Helmholtz ont confirmé ses résultats par des expériences analogues aux siennes. M. Schultze, au lieu de calciner l'air avant de le mettre au contact des conserves d'Appert, le fit passer à travers des réactifs chimiques : potasse et acide sulfurique concentrés. MM. Schroeder et Dusch imaginèrent de filtrer l'air à travers du coton, au lieu de le modifier par une température élevée à la manière du docteur Schwann, ou par les réactifs chimiques énergiques, selon le procédé de M. Schultze.

Les expériences de MM. Schwann, Schultze et Schroeder ne réussissaient que pour certains liquides. Bien plus, elles échouaient presque constamment et pour tous les liquides, lorsqu'on les pratiquait sur la cuve à mercure.

Il était donc indispensable de rechercher si les faits annoncés par le docteur Schwann sur l'inactivité de l'air qui a été rougi, et contestés par MM. Pouchet, Mantegazza, Joly et Musset, sont exacts.

M. Pasteur est arrivé à s'assurer de leur exactitude par l'expérience suivante :

Dans un ballon de 250 à 300 centimètres cubes, j'introduis 100 à 150 centimètres cubes d'une eau sucrée albumineuse, formée dans les proportions suivantes :

Eau	100
Sucre	10
Matières albuminoïdes et minérales provenant de la levûre de bière	0,2 à 0,7

Le col effilé du ballon communique avec un tube de platine chauffé au

rouge. On fait bouillir le liquide pendant deux à trois minutes, puis on le laisse refroidir complétement. Il se remplit d'air ordinaire à la pression de l'atmosphère, mais dont toutes les parties ont été portées au rouge, puis on ferme à la lampe le col du ballon.

Le ballon ainsi préparé est placé dans une étuve à une température constante voisine de 30°; il peut s'y conserver indéfiniment, sans que le liquide qu'il renferme éprouve la moindre altération. Sa limpidité, son odeur, son caractère d'acidité très-faible, à peine appréciable au papier tournesol bleu, persistent sans changement appréciable. Sa couleur se fonce légèrement avec le temps, sans doute sous l'influence d'une oxydation directe de la matière albuminoïde ou du sucre.

Il ne m'est jamais arrivé, dit M. Pasteur, d'avoir une seule expérience, disposée comme je viens de le dire, qui m'ait donné un résultat douteux. L'eau de levûre sucrée, portée à l'ébullition pendant deux ou trois minutes, puis mise en présence de l'air qui a été rougi, ne s'altère donc pas du tout, même après dix-huit mois de séjour à une température de 25° à 30°; tandis que si on l'abandonne à l'air ordinaire, après un ou deux jours, elle est en voie d'altération manifeste, et se trouve remplie de bactériums, de vibrions ou couverte de mucors.

L'expérience du docteur Schwann, appliquée à l'eau de levûre sucrée, est par conséquent d'une exactitude irréprochable.

Comment se fait-il néanmoins que plusieurs observateurs, MM. Pouchet, Mantegazza et Schwann lui-même, soient arrivés à des résultats contradictoires? C'est le mercure qui avait introduit les germes dans les liqueurs. Cela se conçoit du reste très-bien. En effet, le mercure d'une cuve de laboratoire est constamment exposé à recevoir les poussières de l'air: ce liquide doit par conséquent recéler une multitude de corpuscules organisés qui s'y trouvent et que l'on peut y reconnaître au moyen du microscope. Leur légèreté spécifique ne serait suffisante pour les amener à la surface que s'ils avaient un volume sensible. D'ailleurs n'y aurait-il de ces corpuscules qu'à la surface du mercure, il ne serait pas possible de les éviter dans les manipulations.

L'eau de levûre sucrée, liqueur excessivement altérable au contact de l'air ordinaire, peut donc être conservée intacte pendant des années entières lorsqu'elle est exposée à l'action de l'air calciné, après avoir été soumise à l'ébullition pendant deux ou trois minutes. Mais l'expérience a besoin d'être faite convenablement. Effectuée sur la cuve à mercure avec tous les soins imaginables, elle ne réussit qu'exceptionnellement, si tant est qu'elle réussisse quelquefois. La liqueur s'altère presque aussi facilement qu'à l'air ordinaire, parce qu'il est impossible que la manipulation, de quelque manière qu'elle soit dirigée, n'introduise pas des germes provenant de l'intérieur ou de la surface du mercure ou des parois de la cuve.

M. Pasteur pense donc que si l'air chauffé mis en présence d'une conserve d'Appert formée par de l'eau sucrée albumineuse, telle que du

moût de raisin, ne s'altère pas, c'est que la chaleur a détruit les germes que cet air charriait.

Le secret de leur conservation est donc dans la destruction de ces germes, et non dans l'absence de l'oxygène.

Comme on le voit, l'examen de l'action de l'oxygène sur la fermentation est essentiellement liée à l'étude des générations spontanées.

Revenons au travail célèbre de Gay-Lussac relatif à l'air des conserves d'Appert, et à l'interprétation que l'illustre physicien avait déduite de ses expériences. Nous donnerons ici ses propres expressions.

« On peut, dit-il, se convaincre, en analysant l'air des bouteilles dans lesquelles les substances ont été bien conservées, qu'il ne contient plus d'oxygène, et que l'absence de ce gaz est par conséquent une condition nécessaire pour la conservation des substances animales et végétales. »

Que l'air des conserves étudiées par Gay-Lussac fût privé d'oxygène, il n'y a pas à en douter. Personne n'oserait suspecter l'exactitude d'une analyse d'air faite par Gay-Lussac. Cependant il n'est pas douteux aujourd'hui, bien que personne à ma connaissance n'ait repris avec suite ces expériences de Gay-Lussac, que les conserves d'Appert peuvent renfermer de l'oxygène, surtout lorsqu'elles sont de nouvelle préparation. L'expérience nous apprend que l'oxygène de l'air, rendu inactif par la chaleur, selon la méthode de Schwann, se combine directement avec les matières organiques, et en dégage de l'acide carbonique, mais c'est une action très-lente. Néanmoins le fait d'oxydation directe existe ; il n'y a pas à le nier. Cette oxydation peut être plus sensible dans les conserves d'Appert au moment où on les prépare, à cause de l'élévation de la température. Dans tous les cas, si la préparation y laisse de l'oxygène, ce gaz disparaîtra peu à peu par l'effet de cette oxydation directe dont il vient d'être question. Il y a une circonstance qui doit contribuer beaucoup à rendre très-faible ou nulle la quantité d'oxygène restant dans les conserves d'Appert : c'est le rapport des volumes d'air et de matière organique. Elles contiennent toujours peu d'air et beaucoup de matière, circonstance très-favorable pour que le phénomène d'oxydation s'achève. Mais rien ne serait plus facile que de préparer des conserves en y laissant de l'oxygène, et il y a lieu de croire qu'elles en renferment souvent. L'expérience de Schwann ne laisse aucun doute à cet égard.

C'est pourquoi l'interprétation donnée par Gay-Lussac aux résultats de ses analyses, à savoir, que l'*absence de l'oxygène est une condition de la conservation*, est tout à fait erronée. Tout le monde n'a pas su faire ce départ entre la vérité des faits observés par Gay-Lussac et l'erreur de son interprétation. Le docteur Schwann doit être regardé à juste titre comme l'auteur de la véritable théorie des procédés d'Appert. Les conserves d'Appert continuent de se conserver en présence de l'air chauffé : voilà sa découverte. Le secret de leur conservation est donc dans la destruction par la chaleur d'un principe que l'air ordinaire renferme, et non dans l'absence de l'oxygène.

Mais il y a une extension des expériences de Gay-Lussac, à laquelle la découverte de Schwann n'avait porté aucune atteinte, qu'elle aurait servi plutôt à confirmer, extension que les adversaires de la doctrine des générations spontanées n'ont pas contestée, et sur laquelle les partisans de cette doctrine appuient à juste titre une de leurs principales objections. C'est à savoir que la plus petite quantité d'air commun, mise en contact avec une infusion, y détermine en peu de temps la naissance des mucédinées et des infusoires habituellement propres à cette infusion.

Cette manière de voir a toujours eu pour appui, au moins indirect, l'habitude prise et jugée indispensable par les observateurs, d'éloigner avec des précautions infinies, dans leurs expériences, l'accès de l'air ordinaire. Nous avons vu que tantôt ils recommandent de calciner l'air commun, tantôt ils le soumettent aux agents chimiques énergiques; souvent ils placent préalablement toutes ses parties au contact de la vapeur d'eau à 100°; enfin ils opèrent d'autres fois avec de l'air artificiel : et s'il arrive, dans une de ces conditions diverses, que l'expérience donne lieu à des productions organisées, ils n'hésitent pas à affirmer que l'opérateur n'a pas su éviter complétement l'influence cachée d'une petite portion d'air ordinaire, si petite qu'elle soit.

Dès lors les partisans des générations spontanées s'empressent de faire remarquer avec raison que, si la plus minime portion d'air ordinaire développe des organismes dans une infusion quelconque, il faut de toute nécessité, au cas où ces organismes ne sont pas spontanés, que, dans cette portion si petite d'air commun, il y ait les germes d'une multitude de productions diverses; et qu'enfin, si les choses sont telles, l'air ordinaire, selon les expressions de M. Pouchet, doit être encombré de matière organique : elle y formerait un brouillard.

Ce raisonnement est assurément fort sensé. Il le serait davantage encore s'il était bien établi que les espèces inférieures qui se montrent fort distinctes, le sont réellement, et proviennent par conséquent de germes différents. Cela est vraisemblable, mais cela n'est pas prouvé.

Il y a donc là une difficulté sérieuse, en apparence très fondée. Mais n'est-elle pas le fruit d'exagérations et de faits plus ou moins erronés? Est-il vrai, comme on l'admet, qu'il y ait continuité de la cause des générations dites *spontanées* dans l'atmosphère terrestre? Est-il bien sûr que la plus petite quantité d'air ordinaire suffise à développer dans une infusion quelconque des productions organisées?

Les expériences suivantes répondent à ces questions.

Dans une série de ballons de 250 centimètres cubes, j'introduis, dit M. Pasteur, la même liqueur putrescible (eau albumineuse provenant de la levûre de bière; la même, sucrée; urine, etc.), de manière qu'elle occupe le tiers environ du volume total. J'effile les cols à la lampe, puis je fais bouillir la liqueur, et je ferme l'extrémité effilée pendant l'ébullition. Le vide se trouve fait dans les ballons; alors je brise leurs pointes dans un lieu déterminé. L'air ordinaire s'y précipite avec violence, entraînant avec lui

toutes les poussières qu'il tient en suspension, et tous les principes connus ou inconnus qui lui sont associés. Je referme alors immédiatement les ballons par un trait de flamme, et je les transporte dans une étuve à 25° ou 30°, c'est-à-dire dans les meilleures conditions de température pour le développement des animalcules et des mucors.

Les résultats des expériences ainsi disposées sont en désaccord avec les principes généralement admis, et parfaitement conformes, au contraire, avec l'idée d'une dissémination des germes.

Le plus souvent, en très peu de jours, la liqueur s'altère, et l'on voit naître dans les ballons, bien qu'ils soient placés dans des conditions identiques, les êtres les plus variés, beaucoup plus variés même que si les liqueurs avaient été exposées librement à l'air ordinaire. Mais, d'autre part, il arrive fréquemment, plusieurs fois dans chaque série d'essais, que la liqueur reste absolument intacte, quelle que soit la durée de son exposition à l'étuve, comme si elle avait reçu de l'air calciné.

Ce mode d'expérimentation me paraît aussi simple qu'irréprochable pour démontrer que l'air ambiant n'offre pas à beaucoup près, avec continuité, la cause des générations dites *spontanées*, et qu'il est toujours possible de prélever dans un lieu et à un instant donnés un volume considérable d'air ordinaire, n'ayant subi aucune espèce d'altération physique ou chimique, et néanmoins tout à fait impropre à donner naissance à des infusoires ou à des mucédinées, dans une liqueur qui s'altère très-vite et constamment au libre contact de l'air. Le succès partiel de ces expériences nous dit assez d'ailleurs que, par l'effet des mouvements de l'atmosphère, il passera toujours à la surface d'une liqueur qui aura été placée bouillante dans un vase découvert, une quantité d'air suffisante pour qu'elle en reçoive des germes propres à s'y développer dans l'espace de deux ou trois jours.

J'ai dit que les productions sont plus variées dans les ballons que si le contact de l'air était libre. Rien de plus naturel, car, en limitant la prise d'air et en la répétant nombre de fois, on saisit en quelque sorte les germes de l'air avec toute la variété sous laquelle ils s'y trouvent. Les germes en petit nombre, d'un volume limité d'air, ne sont pas gênés dans leur développement par des germes plus nombreux ou d'une fécondité plus précoce, capables d'envahir le terrain, en ne laissant place que pour eux. C'est ainsi que le *Penicillium glaucum*, dont les spores sont vivaces et fort répandues, se montre seul au bout de très-peu de jours dans des liqueurs non renfermées, qui offrent au contraire des productions très-diverses lorsqu'on les soumet à des quantités d'air limitées.

Enfin on observe des différences dans le nombre des résultats négatifs de ces expériences, suivant les conditions atmosphériques.

THÉORIES DE LA FERMENTATION.

Nous avons vu, dans la partie historique de ces articles, que, pour Stahl, la fermentation est un mouvement intestin imprimé par un fluide aqueux à un composé d'un tissu lâche qui divise les parcelles et les résout en leurs principes, dont il forme de nouvelles combinaisons. Le ferment n'est donc qu'une matière fermentée dont les parties, animées d'un certain mouvement, le communiquent aux parties de la liqueur fermentescible qui leur sont analogues. L'action du ferment est donc, pour Stahl, comme M. Chevreul l'a parfaitement fait ressortir, purement *dynamique*, et rentre dès lors dans ce qu'on appelle aujourd'hui les actions de *présence*.

En 1838, M. Cagniard-Latour tire de ses observations microscopiques la conclusion suivante : « C'est par quelque effet de leur végétation que les globules de levûre dégagent de l'acide carbonique d'une dissolution de sucre et la convertissent en une liqueur spiritueuse. »

« Par fermentation, dit Turpin, on doit entendre : « association composée d'eau, de corps vivants se nourrissant et se développant par absorption de l'une des parties du sucre, et isolant de ce sucre, soit de l'alcool, soit de l'acide acétique, action toute physiologique qui commence et finit avec l'existence des infusoires végétaux qui la déterminent, et dont la vie ne cesse que par l'épuisement total de la matière saccharine et nutritive. C'est alors que, mourant d'inanition et ne pouvant plus se retenir à la surface du liquide, on les voit se précipiter les uns sur les autres et s'entasser au fond du vase en forme de lie mucilagineuse, de sédiment ou de levûre. Toute fermentation étant l'effet d'un acte vital dû au développement considérable d'individus organisés, le plus souvent végétaux, mais aussi quelquefois animaux, qui jouent dans le liquide le rôle de divisateurs, ne peut avoir lieu sans la présence d'une matière organique, c'est-à-dire de globulins dissociés d'une masse de tissus ayant fait partie d'un végétal ou d'un animal, ou, ce qui revient au même, d'une portion de levûre, puisque celle-ci n'est composée que d'une agglomération de globules désagrégés de la tigellule articulée des *Torula*, après leur vie d'association, et de globules provenant de l'orge précédemment employée. »

D'après M. J. Liebig, le ferment est une substance excessivement altérable qui se décompose et qui excite la fermentation par suite de l'altération qu'elle éprouve elle-même en ébranlant par communication et désassemblement le groupe moléculaire de la matière fermentescible. « Les faits qui se rattachent aux phénomènes de la fermentation, dit M. J. Liebig, démontrent l'existence d'une cause nouvelle qui engendre des décompositions et des combinaisons. Cette cause n'est autre chose que le mouvement qu'un corps en décomposition communique à d'autres

matières, dans lesquelles les éléments sont maintenus par une très-faible affinité. »

La levûre de bière, et en général toutes les matières animales et végétales en putréfaction, reportent sur d'autres corps l'état de décomposition dans lequel elles se trouvent elles-mêmes ; le mouvement qui, par la perturbation de l'équilibre, s'imprime à leurs propres éléments, se communique également aux éléments des corps qui se trouvent en contact avec elles. Ce ne sont pas des matières particulières qui amènent la fermentation, mais simplement les mobiles d'une action qui s'étend au delà de la sphère des corps en décomposition. Si la fermentation était une conséquence du développement et de la multiplication des globules, ceux-ci n'exciteraient pas la fermentation dans l'eau sucrée pure, qui manque des conditions essentielles à l'activité vitale. Cette eau ne renferme pas la matière azotée nécessaire à la matière azotée des globules. Dans ce cas, les globules déterminent la fermentation, non parce qu'ils continuent de se développer, mais par suite de métamorphoses de leur partie interne azotée, qui se décompose en ammoniaque et en d'autres produits, c'est-à-dire par suite d'une décomposition chimique qui est tout l'opposé d'un acte organique.

Les sucs végétaux et les sécrétions animales, comme le jus de raisin, le lait, la bile, l'urine, contiennent, dit M. Liebig, deux espèces de substances différentes, sous le double rapport de leurs propriétés et de leur composition : les unes sont putrescibles, les autres sont incapables d'éprouver seules une semblable métamorphose. Dans la décomposition des liquides organiques abandonnés à eux-mêmes, on constate ce fait remarquable que les deux espèces de substances disparaissent en même temps : on voit donc se métamorphoser à la fois la partie putrescible et les parties imputrescibles qui, sans la présence de la première, se fussent conservées sans altération.

Lorsqu'on laisse se putréfier du fromage, de la fibrine, du sang ou du mucus, et qu'on y ajoute de l'eau sucrée, du sucre de lait, de l'urée, ces dernières matières fermentent aussi, c'est-à-dire se décomposent.

Ces faits démontrent que les substances putrescibles ont pour effet de déterminer la métamorphose d'un grand nombre de corps azotés ou non azotés, non putrescibles par eux-mêmes, lorsque ceux-ci sont mis en contact avec elles, au moment où elles se putréfient. Il est aisé, d'après cela, de saisir la différence qui existe entre la *fermentation* et la *putréfaction*.

Toutes les matières imputrescibles sont dites *fermentescibles*, lorsqu'elles possèdent la propriété de se décomposer par le contact d'un corps en putréfaction : la décomposition qu'elles éprouvent, s'appelle *fermentation;* le corps en putréfaction qui la détermine, est le *ferment*.

Tous les corps susceptibles de se putréfier deviennent, en se putréfiant,

des ferments, c'est-à-dire qu'ils acquièrent, dans cet état, la faculté d'exciter la fermentation dans un corps fermentescible, et ces ferments conservent leur efficacité jusqu'à ce que la putréfaction soit arrivée chez eux à son terme.

Les transformations qu'éprouvent les matières en fermentation consistent en ce qu'une molécule très-complexe se dédouble en deux ou en plusieurs molécules plus simples. Les 36 atomes simples du sucre se scindent en 4 molécules d'acide carbonique qui renferment 12, et en 2 molécules d'alcool qui contiennent 24 atomes simples. Quand le lait s'aigrit, la molécule de sucre se dédouble en 2 molécules d'acide lactique contenant ensemble le même nombre d'éléments. Or, puisque le sucre de lait, pour se convertir en acide lactique, n'absorbe aucun élément étranger, et n'élimine aucun de ses propres éléments, le changement de propriétés que sa molécule éprouve par cette métamorphose, provient évidemment d'un changement dans l'arrangement des atomes. Les atomes sont donc autrement groupés dans l'acide lactique que dans le sucre de lait. Pour se disposer ainsi dans un ordre nouveau, les atomes du sucre de lait ont dû évidemment se mettre en mouvement.

Comme les substances putrescibles exercent une action sur les molécules organiques complexes, qui, seules, ne sont pas susceptibles de se putréfier; comme cette action est la conséquence d'une perturbation moléculaire se communiquant des premières aux secondes, on en conclut que les atomes des substances fermentescibles se comportent, au contact d'une substance putrescible, comme si leurs éléments faisaient partie de la constitution de cette dernière. Le mouvement établi dans les atomes du ferment se communique donc aux atomes du corps fermentescible; le changement de position qui s'opère dans les atomes du ferment entraîne donc un changement semblable dans les atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène du corps non putrescible.

On s'explique ainsi pourquoi ces réactions ont un commencement, une certaine durée, une fin, ce qui les distingue tant des réactions chimiques ordinaires. Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique à un sel de baryte, la décomposition s'effectue immédiatement dans tous les points où la baryte rencontre l'acide sulfurique; aussitôt commencée, la réaction est accomplie, et les éléments du sulfate de baryte ainsi produit n'exercent plus aucune action. Il n'en est pas ainsi d'un corps en putréfaction. Celui-ci subit une série de métamorphoses, et présente une certaine activité à chaque phase de sa décomposition.

Dès que les éléments du sucre contenu dans le jus de raisin ou dans le moût de bière ont éprouvé un dédoublement ou un changement moléculaire, ils cessent de se décomposer davantage, tandis que la métamorphose continue dans les substances à la fois sulfurées et azotées déposées sous forme de levûre. Qu'on retire la levûre du liquide fermenté et qu'on la mette en contact avec de nouvelle eau sucrée, celle-ci éprouvera la même métamorphose que les molécules saccharines du jus de

raisin ou du moût de bière; la levûre, en effet, conserve son activité jusqu'à ce que sa propre métamorphose soit accomplie et que ses éléments se soient de nouveau mis en équilibre d'attraction. Si, à ce moment, la liqueur renferme encore des parties saccharines, celles-ci resteront indécomposées.

Le temps exigé pour la métamorphose du corps fermentescible dépend de la quantité de ferment mise en contact avec lui : une quantité de ferment double ou triple abrége ce temps ou décompose une plus grande quantité du corps fermentescible.

Dans un vase rempli d'eau sucrée, où l'on a placé une cloison de papier buvard perméable seulement aux particules saccharines, mais non aux globules de la levûre, la fermentation alcoolique ne s'effectue que dans le compartiment où la levûre et le sucre se touchent.

L'action que les ferments exercent sur les corps fermentescibles est semblable à celle que les matières organiques subissent sous l'influence de la chaleur. La composition ignée est toujours le résultat d'un changement moléculaire. La chaleur détermine une dilatation, une augmentation de volume; elle commence par affecter l'agrégation des atomes dans les groupes moléculaires. Lorsqu'on chauffe un cristal de sucre, les molécules saccharines s'éloignent d'abord les unes des autres, puis, à une température plus élevée, les éléments de ces molécules tendent eux-mêmes à se séparer. La chaleur trouble donc d'abord l'équilibre d'attraction qui existe entre les molécules; l'état gazeux et l'état liquide sont de nouveaux états d'équilibre entre le calorique et la cohésion. Une chaleur élevée décompose les matières organiques; les produits de la décomposition sont stables à la température de leur formation, mais une température plus élevée encore les décompose à leur tour. A chaque degré de température correspond un état d'équilibre particulier entre le calorique et la force chimique qui maintient en combinaison les atomes organiques.

Quelque fin que nous le broyions, nous ne pouvons pas liquéfier un morceau de sucre; nous pouvons encore moins en décomposer une molécule pour en détacher un atome de carbone ou d'hydrogène. Nous pouvons, en agitant de l'eau sucrée, faire rouler les unes sur les autres les molécules de sucre et les molécules d'eau; mais les éléments de ces molécules ne se disposeront pas pour cela dans un autre ordre.

Dans la putréfaction et dans la fermentation, ce ne sont pas les groupes de molécules, mais les atomes contenus dans ces molécules qui s'arrangent différemment. C'est ce mouvement intrinsèque dans les corps en putréfaction qui provoque le nouvel arrangement moléculaire dans les corps fermentescibles, lorsque la force qui maintient leurs éléments en combinaison est plus faible que l'action qui tend à les séparer.

Berzelius expliquait la fermentation en attribuant au ferment une vertu particulière, *une force catalytique*, qui le rendait propre à agir par sa seule présence, par son seul contact, et sans l'intervention de ses éléments

dans la composition des produits de métamorphose de la substance fermentescible. Berzelius ne croyait même pas à l'existence d'un organisme vivant dans la levûre; selon lui : « celle-ci n'était qu'un produit chimique qui se précipitait dans la fermentation de la bière, et qui prenait la forme ordinaire des précipités non cristallisés, même inorganiques, de petites boules qui se groupent les unes à côté des autres en forme de chaîne de perles. » « Il est clair, dit-il ailleurs, que lorsque des produits de corps non organisés se décomposent dans l'eau, et que des matières dissoutes se précipitent, ces dernières doivent affecter une forme, et que comme plusieurs d'entre elles n'affectent pas des formes géométriques régulières, il doit en résulter d'autres formes dépendant de la nature de ces corps qui influent aussi dans la nature vivante sur la détermination de ces formes, d'où il est naturel qu'elles imitent les formes les plus simples de la levûre végétale. Cependant la forme seule ne constitue pas la vie. »

M. Mitscherlich n'hésite pas à admettre que la levûre soit organisée ; néanmoins il partage les idées de Berzelius sur le rôle de la levûre dans la fermentation. « Tous les chimistes, dit-il, sont d'accord sur la transformation que le glucose et d'autres sucres subissent pendant la fermentation; il est généralement admis qu'il se forme de l'acide carbonique avec le tiers du carbone du sucre, tandis que les deux autres tiers s'unissent à de l'hydrogène et à de l'oxygène pour former de l'alcool. Le ferment est composé de globules ovales et ronds; ces globules sont assez grands pour être retenus sur du papier à filtre. Si l'on met une petite quantité de ferment dans un tube fermé par l'un de ses bouts avec du papier à filtre, et qu'on introduise, après l'avoir ainsi disposée, dans une dissolution de sucre, celle-ci passe au travers des pores du papier et subit la fermentation alcoolique, mais seulement dans le tube qui contient du ferment. La fermentation ne s'établit dans la dissolution du sucre, dans laquelle on a placé le tube, qu'après un temps plus ou moins long, et toujours sous l'influence des globules du ferment qui finissent par passer au travers des pores du papier qui se ramollit par son contact prolongé avec le liquide. Cette expérience prouve bien que la fermentation ne s'opère qu'à la surface des globules du ferment. On n'a jamais pu constater de fermentation sans globules de ferment, et le phénomène se passe toujours à la surface de ceux-ci. On n'a besoin que de 1 pour 100 de globules pour opérer la transformation complète du sucre en alcool et en acide carbonique, et quand on prend des globules parfaitement organisés, ils ne subissent presque pas de changement pendant la fermentation; ils ne la déterminent plus quand on les désorganise. En les mettant en contact avec des corps qui ont la propriété d'arrêter la fermentation, on les voit se contracter à l'instant même où ceux-ci les touchent quand on les examine au microscope. Les globules de ferment se comportent donc, vis-à-vis du sucre et de l'eau, qui contiennent les

éléments de l'acide carbonique et de l'alcool, comme l'éponge de platine à l'égard de l'eau oxygénée. »

Suivant M. Maumené : « Le jus de raisin, au moment de l'expression, présente à l'état liquide un mélange, ou peut-être un composé de deux matières bien distinctes : l'une, amidonneuse, dépourvue d'azote, l'*amylon*; l'autre albumineuse azotée, la *zyméprotéine*. Aussitôt mises dans l'air, ces deux matières donnent naissance aux globules de ferment par l'influence de l'oxygène; ce gaz oxyde à un certain degré la *zyméprotéine*, l'oblige à quitter l'amylon, qui, devenu libre, s'organise, prend l'état solide et forme l'enveloppe des globules; l'*oxyzyméprotéine* reste enfermée dans cette enveloppe. Le globule, introduit dans les liqueurs sucrées, devient le siége de l'endosmose des sucres et de l'exosmose de l'*oxyzyméprotéine*. Les deux sucres dont le sucre de raisin est toujours formé par portions égales, et dont la structure physique n'est pas la même, quoique leur composition chimique soit identique, éprouvent une modification différente : l'un, le sucre solide, est oxydé, il éprouve une combustion, et tout son carbone produit de l'acide carbonique; l'autre, le sucre liquide, en donnant de son oxygène au premier pour former l'acide carbonique, reçoit en échange un nombre d'équivalents d'hydrogène, et constitue l'alcool. »

L'oxyzyméprotéine exerce, dans cette décomposition, une influence facile à comprendre; elle détermine une osmose, assez puissante pour entraîner la décomposition du sucre.

M. Pasteur considère la fermentation comme un acte corrélatif de la vie, de l'organisation des globules. M. Pasteur s'exprime ainsi sur ce sujet : « La levûre de bière, formée à peu près exclusivement de globules arrivés à leur développement normal, adultes, si l'on peut s'exprimer ainsi, est mise en présence du sucre. Sa vie recommence. Elle donne des bourgeons. S'il existe assez de sucre dans la liqueur, les bourgeons se développent, assimilant le sucre et la matière albuminoïde des globules mères. Ils arrivent ainsi peu à peu au volume que nous leur connaissons. Telle est l'image fidèle des fermentations lentes ordinaires. Supposons au contraire un poids de sucre tout à fait insuffisant pour amener les premiers développements à l'état de globules complets, ou même de globules formés et visibles, on aura affaire en quelque sorte à des globules mères ayant tous de très-jeunes petits. La nourriture extérieure venant à manquer, les très-jeunes bourgeons vivent alors aux dépens des globules mères. Comme une graine toujours prête à germer, la levûre, si elle a la température et l'eau nécessaires, vit aux dépens de sa propre substance, et sa vie se manifeste par l'acte physiologique qui la caractérise : la formation de l'acide carbonique, de l'alcool, de l'acide succinique et de la glycérine. Cette levûre, placée en présence du sucre, ne fait que continuer cette vie, qui n'est jamais suspendue, mais alors elle en accomplit toutes les phases avec une bien plus grande énergie

apparente, parce que, dans le même temps, la somme de vie et d'organisation s'est incomparablement accrue. »

M. Berthelot combat l'hypothèse d'après laquelle la fermentation est un phénomène corrélatif de la vie et du développement d'un être organisé : rapporter une métamorphose chimique à un acte vital, ce n'est pas l'expliquer. Au contraire, tous les efforts de la chimie physiologique ont pour but d'analyser les changements matériels qui se font dans les êtres vivants, et de les ramener à une succession régulière d'actes chimiques déterminés. Si donc la transformation du sucre en alcool, en acide carbonique, en glycérine, en acide succinique, etc., résulte réellement de la nutrition des végétaux microscopiques qui constituent la levûre, il devient indispensable d'étudier cette nutrition même, et d'établir par une analyse minutieuse et précise la série des phénomènes chimiques qui se passent depuis son origine jusqu'à son accomplissement. Au surplus, pour décider aujourd'hui avec certitude entre les diverses opinions qui ont été exposées sur ce sujet, l'état de nos connaissances est encore trop imparfait ; il faudrait analyser les conditions de la fermentation alcoolique avec plus de détails qu'on ne l'a fait encore, et pouvoir éliminer l'influence séparée de chacune des causes auxquelles on l'a tour à tour attribuée. Mais ce que l'on ne saurait comprendre par l'étude des conditions complexes d'un phénomène isolé, si attentive et si pénétrante que soit cette étude, on peut l'éclaircir en examinant des phénomènes analogues, qui en diffèrent par quelques-unes des circonstances fondamentales. Aussi est-ce surtout en observant d'autres fermentations alcooliques provoquées par des agents distincts de la levûre, que l'on arrive à pousser plus avant la discussion de ces problèmes : l'étude de la levûre seule les laisserait indéterminés. Ils ne seront même résolus d'une manière certaine que le jour où l'on aura réussi, soit à décomposer le sucre en alcool et en acide carbonique par des agents purement chimiques et indépendants de toute espèce d'organisation, surtout si l'on y réussit à l'aide de corps agissant au contact, soit à démontrer que cette décomposition est impossible.

« Sans aller jusque-là, on peut remarquer dès aujourd'hui que la formation de l'alcool au moyen des sucres peut être effectuée par les procédés chimiques ordinaires. En effet, les sucres, distillés avec de la chaux sodée, fournissent une petite quantité de gaz oléfiant ; et il est facile de transformer ensuite ce gaz en alcool. A la vérité, cette solution du problème n'éclaire point les causes de la fermentation, parce qu'elle ne repose pas sur un dédoublement pur et simple des sucres avec développement d'alcool, mais sur la formation d'un produit peu abondant, prenant naissance au milieu d'une destruction compliquée. Toutefois il est utile de la rappeler, parce qu'elle démontre la possibilité de préparer chimiquement l'alcool avec le sucre. »

Maintenant que nous avons décrit le ferment et fait connaître les différentes hypothèses qui ont été émises sur la fermentation, nous

étudierons les fermentations alcooliques des sucres divers produites sous l'influence de la levûre de bière ou sous celle des matières protéiques.

FERMENTATION ALCOOLIQUE DU SUCRE DE CANNE PRODUITE SOUS L'INFLUENCE DE LA LEVURE DE BIÈRE.

Le sucre de canne, $C^{12}H^{11}O^{11}$, soumis à l'action de la levûre de bière, de l'eau, de l'air et d'une température de 10° à 30°, s'hydrate d'abord, et se transforme ensuite en alcool et en acide carbonique :

$$\underbrace{C^{12}H^{11}O^{11}}_{\text{Sucre de canne.}} + HO = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}$$

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} = 4(CO^2) + \underbrace{2(C^4H^6O^2)}_{\text{Alcool.}}$$

Pour constater, par une expérience très-simple, l'action du ferment sur le sucre, il suffit d'introduire dans un flacon 5 à 6 parties de sucre, 20 à 25 parties d'eau, d'y ajouter une petite quantité de levûre préalablement délayée dans l'eau, et de maintenir la liqueur à une température de 25° à 30° : il se manifeste bientôt dans le liquide un abondant dégagement d'acide carbonique qui peut être recueilli dans des éprouvettes. En soumettant ensuite la liqueur à la distillation, on obtient un liquide inflammable qui est l'alcool.

Lavoisier avait déjà reconnu le dédoublement du sucre en alcool et en acide carbonique. « Les effets de la fermentation vineuse, dit-il, se réduisent donc à séparer en deux portions le sucre, qui est un oxyde : à oxygéner l'une aux dépens de l'autre pour en former de l'acide carbonique ; à désoxygéner l'autre en faveur de la première pour en former une substance combustible qui est l'alcool, en sorte que s'il était possible de recombiner ces deux substances, l'alcool et l'acide carbonique, on reformerait du sucre. »

Dès que la composition du sucre et de l'alcool fut définitivement fixée par les analyses de Th. de Saussure, de Thenard et de Gay-Lussac, ce dernier, dans une lettre adressée à M. Clément, en 1815, arrive à cette déduction théorique : « Si l'on suppose maintenant que les produits qui fournissent le ferment, puissent être négligés relativement à l'alcool et à l'acide carbonique qui sont les résultats sensibles de la fermentation, on trouvera qu'étant données 100 parties de sucre, il s'en convertit pendant la fermentation 51,34 en alcool et 48,66 en acide carbonique. » MM. Dumas et Boullay, dans leur mémoire sur les éthers, démontrèrent que les nombres de Gay-Lussac ne sont vrais que pour les sucres de la formule $C^{12}H^{12}O^{12}$, tandis que Gay-Lussac les appliquait au sucre de canne. De là cette conséquence très-bien indiquée par MM. Dumas et

Boullay que le sucre de canne ne peut fermenter sans s'assimiler les éléments d'une molécule d'eau. « La théorie de la fermentation établie par Gay-Lussac, disent MM. Dumas et Boullay, laisse donc quelque chose à souhaiter; mais il n'en est plus ainsi dès qu'on substitue l'éther à l'alcool dans la composition théorique du sucre. L'accord le plus parfait se rétablit entre la théorie et l'expérience. Les sucres de raisin paraissent différer surtout du sucre de canne en ce qu'ils sont composés de telle manière qu'on peut réellement les représenter par de l'acide carbonique et de l'alcool.

» L'expérience a démontré que, sous l'influence du ferment, le sucre de canne se transforme en sucre de fruit ou glucose. (M. DUBRUNFAUT). Si l'on ajoute, en effet, dans une fermentation qui a commencé déjà depuis quelque temps, une quantité d'alcool suffisante pour arrêter son action, on ne trouve plus de sucre de canne dans la liqueur, mais un sucre qui a pour formule $C^{12}H^{12}O^{12}$ (SOUBEIRAN), et dont le pouvoir rotatoire a été interverti (M. PERSOZ).

Cette déshydratation a été considérée par M. Berthelot comme une fermentation spéciale produite par un ferment soluble que contient la levûre de bière, et qui donnerait un sucre composé de deux isomères :

$$\underbrace{2(C^{12}H^{11}O^{11})}_{\text{Sucre de canne.}} + 2HO = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Lévulose.}}$$

Le caractère précis de cette fermentation est demeuré pendant longtemps douteux, en raison de la production des acides, et en particulier de celle de l'acide succinique qui accompagne la formation de l'alcool. On attribuait à cet acide l'inversion du sucre de canne et sa métamorphose en glucoses. Mais il est facile, suivant M. Berthelot, de prouver que l'inversion du sucre est indépendante de l'acidité des liqueurs et n'est pas due à la présence de l'acide succinique. Plusieurs preuves peuvent être données à cet égard.

1° Si l'on ajoute tout d'abord à une dissolution de sucre dans l'eau la proportion d'acide succinique qui se serait produite à la fin d'une fermentation alcoolique ordinaire opérée sur la même proportion de sucre, l'inversion du sucre s'opère infiniment plus lentement que sous l'influence de la levûre de bière. En moins de vingt-quatre heures, celle-ci intervertit complétement le sucre de canne, tandis que, dans ce laps de temps, l'acide succinique exerce une action presque insensible.

2° On peut rendre alcaline la dissolution de sucre en y mêlant un peu de bicarbonate de soude avant d'y ajouter la levûre de bière. Dans cette condition, la fermentation alcoolique se développe, bien que la liqueur demeure alcaline, et l'inversion du sucre se réalise également. Elle exige environ quarante heures si l'on opère à une température voisine de 20°.

D'après ces résultats, M. Berthelot pense que la levûre de bière ren-

plit un double rôle vis-à-vis du sucre de canne; elle représente en réalité deux ferments distincts et successifs. On est donc conduit à chercher si l'action inversive de la levûre réside dans son ensemble ou bien dans quelques-uns des principes contenus dans les tissus de ce végétal.

Cette dernière opinion est la véritable, comme on peut l'établir en isolant le ferment qui produit la *fermentation glucosique du sucre de canne*. En effet, ce ferment est soluble, comparable à la diastase et à la pancréatine. Pour l'obtenir, il suffit de délayer la levûre dans deux fois son poids d'eau, de faire digérer à froid et de filtrer : la dissolution possède à un haut degré la propriété d'intervertir le sucre de canne, même dans une liqueur alcaline. Son action s'exerce d'ailleurs sans donner lieu au développement immédiat d'êtres organisés, ni à celui de la fermentation alcoolique. On peut aller plus loin, et prouver que la propriété inversive appartient à un principe particulier contenu dans l'extrait aqueux de levûre, car il suffit de traiter cet extrait par l'alcool pour précipiter le ferment glucosique du sucre de canne sous la forme de flocons blanchâtres. On réussit à l'obtenir à l'état solide en laissant dessécher ces flocons à la température ordinaire. Ce ferment se présente sous la forme d'une masse jaunâtre et cornée constituée par un principe azoté particulier, comparable à la diastase et à la pancréatine, coagulable par la chaleur et par l'acide azotique. Une fois isolé, il peut être redissous dans l'eau, reprécipité par l'alcool, etc. Mais ces traitements réitérés affaiblissent un peu son activité spécifique. Dans son état primitif, 1 partie suffit pour intervertir de 50 à 100 parties de sucre de canne.

Suivant M. Berthelot, ce ferment semble se reproduire aux dépens de la levûre, dont il est une sécrétion. En effet, quels que soient les lavages que l'on fasse subir à la levûre par filtration ou par décantation, quelles que soient les masses d'eau avec lesquelles on la mette en contact, il suffit, tant qu'elle n'a pas été altérée, de la laisser digérer quelque temps avec une petite proportion d'eau, pour voir apparaître dans cette eau le ferment glucosique. Ainsi s'expliquerait l'action inversive que la levûre de bière, même lavée, exerce sur le sucre de canne.

L'inversion du sucre de canne, une fois accomplie, la fermentation alcoolique se développe sous l'influence ultérieure de cette même levûre; mais elle ne détruit pas avec la même rapidité les deux éléments du sucre interverti. En effet, le pouvoir rotatoire du liquide en fermentation diminue plus rapidement que ne l'exigerait la proportion absolue des sucres disparus, s'ils se décomposaient tous deux dans un même rapport. Au bout d'un certain temps, le sucre interverti disparaît complètement, ou à peu près, bien que ses dernières traces éprouvent la fermentation avec plus de difficulté que les premières.

Quoique la fermentation alcoolique soit caractérisée par la production de l'acide carbonique et de l'alcool, ces corps ne sont pas les seuls pro-

duits de cette réaction ; en effet on a constaté, dans ces derniers temps, qu'il se forme de l'acide succinique et de la glycérine, et l'expérience a démontré que ces substances ne proviennent pas de la décomposition de la levûre, mais qu'elles sont engendrées aux dépens du sucre dont les éléments fournissent aussi la matière cellulosique constituant l'enveloppe des nouveaux globules de levûre qui prennent naissance dans la liqueur fermentescible.

La présence constante de l'acide succinique et de la glycérine, au sein des fermentations effectuées dans des conditions très-variées, a conduit à les considérer comme des produits corrélatifs de la fermentation alcoolique et à représenter ce dédoublement des sucres par l'équation suivante :

$$\underbrace{49(C^{12}H^{11}O^{11})}_{\text{Sucre.}} + 109(HO) = \underbrace{12(C^{8}H^{6}O^{8})}_{\text{Acide succinique.}} + \underbrace{72(C^{8}H^{8}O^{6})}_{\text{Glycérine.}} + 60(CO^{2}).$$

(M. Pasteur.)

Ces observations sont importantes ; mais de nouvelles expériences sont nécessaires pour rechercher si l'acide succinique et la glycérine ne sont pas les produits de fermentations secondaires déterminées par une altération du ferment primitif.

FERMENTATION ALCOOLIQUE DES GLUCOSES ET DU SUCRE DE CANNE SOUS L'INFLUENCE DES MATIÈRES AZOTÉES AUTRES QUE LA LEVÛRE DE BIÈRE.

La levûre de bière n'est pas la seule substance susceptible de provoquer la fermentation alcoolique des sucres. Toutes les matières azotées analogues à l'albumine peuvent déterminer la fermentation alcoolique, si l'on se place dans des circonstances convenables.

Ainsi, lorsqu'on abandonne à elle-même une dissolution de sucre contenant une matière azotée d'origine animale : albumine, gluten, fibrine, caséine, gélatine, etc., le sucre entre peu à peu en fermentation alcoolique et se décompose. Mais, au lieu de disparaître dans l'espace de quelques heures, comme dans le cas de la levûre, il exige, pour se détruire, quelques semaines, ou même quelques mois. D'ailleurs une portion du sucre seulement subit la fermentation alcoolique ; le reste éprouve d'autres transformations ; souvent même une portion résiste tout à fait et se retrouve inaltérée à la fin de l'expérience. (M. Colin.)

Quant à la matière azotée qui joue le rôle de ferment, elle se décompose tout autrement qu'elle ne le ferait en présence de l'eau ; car elle se détruit sans dégager une odeur fétide, et même, si sa putréfaction spontanée était commencée à l'avance, il suffirait de la mettre en contact avec une dissolution sucrée, pour voir la putréfaction s'arrêter et la décomposition changer de nature, sans pourtant s'interrompre. L'influence de la matière sucrée et de la matière azotée est donc réci-

proque, chacune des deux déterminant le sens suivant lequel s'opère la décomposition de l'autre. D'après ces faits, on est conduit à se demander si la matière azotée provoque la fermentation dans son état originaire, ou bien si elle n'acquiert cette faculté qu'à la condition de prendre préalablement un état spécifique ; enfin cet état est-il lié à la nature des corps azotés primitifs, ou bien répond-il aux propriétés et à la forme d'une levûre véritable identique avec la levûre de bière? Pour éclaircir ces questions, il est nécessaire d'examiner à part deux cas essentiellement différents : ou bien la fermentation a lieu avec le contact de l'air ; ou bien l'air est exclu pendant le cours des expériences.

(M. Berthelot.

Dans le premier cas, on opère la fermentation alcoolique des sucres à l'aide des matières azotées, dans des vases ouverts, où l'air peut pénétrer, et les liquides se remplissent de globules de levûre de bière, en même temps que cette fermentation se développe. Il semble donc que lesdits globules soient indispensables à l'accomplissement des fermentations alcooliques; la nécessité de leur formation expliquerait le temps plus ou moins long nécessaire à la réalisation des phénomènes.

Mais ces inductions, quoique fondées sur des faits réels, n'ont pas cependant un caractère général. Si elles sont applicables aux phénomènes qui viennent d'être décrits, elles cessent de l'être à ceux qui vont suivre. En effet, on va montrer que la fermentation alcoolique peut être provoquée sans levûre préexistante, et sans qu'aucune trace de globules de levûre de bière apparaisse durant l'accomplissement de cette fermentation.

Pour atteindre ce but, il suffit, comme l'a fait M. Berthelot, d'abandonner le sucre de canne ou le glucose, dans une étuve avec du carbonate de chaux et une matière azotée d'origine animale, telle que l'albumine, la fibrine, la caséine, etc.

En excluant l'air d'une manière absolue à partir du moment où l'on a mélangé ces diverses substances, on voit se développer la fermentation et la production de l'alcool ; et cependant, à aucun moment de l'expérience, les globules de levûre ne se manifestent.

Du reste, dans ces conditions, une partie du sucre seulement se change en alcool ; une autre partie éprouve la fermentation lactique.

On peut rendre les résultats plus évidents en employant une matière azotée artificielle et privée de toute structure organisée, telle que la gélatine, et en opérant uniquement avec des liquides limpides et des substances solubles. En effet, suivant les expériences de M. Berthelot, il suffit de maintenir à une température voisine de 40° une dissolution limpide renfermant 1 partie de gélatine, 10 parties de glucose, 5 parties de bicarbonate de potasse ou de soude et 100 parties d'eau. La dissolution doit être préalablement saturée d'acide carbonique, filtrée tiède et placée dans un vase complétement rempli et muni d'un tube à dégagement ; ce

dernier s'engage sous une couche de mercure. Au bout de quelques semaines, ou même d'un temps moins long, le mélange entre en fermentation. Des gaz se dégagent, et l'on obtient une proportion considérable d'alcool. En même temps il se forme un léger dépôt insoluble ; ce dépôt n'est point constitué par de la levûre de bière, mais par une infinité de granulations moléculaires, amorphes, beaucoup plus ténues que les globules de levûre, et présentant un aspect tout différent. La présence du carbonate de chaux ou d'un bicarbonate alcalin facilite beaucoup le succès des expériences effectuées à l'abri du contact de l'air. Elle régularise la marche des phénomènes et elle augmente la proportion de l'alcool formé. Ces carbonates paraissent agir en maintenant la liqueur neutre par suite de la saturation des acides produits en même temps que l'alcool, et en dirigeant dans un sens déterminé la décomposition du corps azoté qui provoque la fermentation.

D'après les faits précédents, M. Berthelot pense que les globules de levûre de bière ne sont point nécessaires pour provoquer la fermentation alcoolique du sucre. Le même effet pouvant être produit, soit avec leur concours, soit sans leur concours, on doit recourir à une interprétation plus générale, et qui comprenne à la fois les deux ordres de phénomènes et de conditions. Peut-être existe-t-il, du reste, plusieurs ferments distincts, capables de former de l'alcool au moyen des éléments des sucres, de la même façon que plusieurs agents chimiques distincts, l'acide azotique et l'hydrate de potasse, par exemple, changent un même sucre en acide oxalique. Cependant l'unité chimique du ferment alcoolique ne se trouve pas nécessairement écartée par le nouvel ordre de résultats dont il s'agit ; car ce ferment pourrait être constitué par une matière identique qui se rencontrerait à la fois ou qui se formerait dans la levûre de bière et dans les matériaux capables de provoquer le développement de l'alcool sans le concours de la levûre. Mais s'il en est ainsi, on est en droit d'affirmer que l'unité des caractères spécifiques du ferment doit résider dans sa constitution chimique et non dans l'identité de telle ou telle structure déterminée.

FERMENTATION ALCOOLIQUE DU SUCRE DE LAIT.

Dès les temps les plus reculés, les peuples nomades employaient comme boisson du lait qu'ils faisaient fermenter dans de grandes outres avec du sang ; les Tartares ont conservé cet usage, et se servent du lait de jument comme liquide fermentescible. On sait que le principe qui, dans le lait, se change en alcool est précisément le sucre de lait ou lactose. Ce sucre ne fermente point directement au contact de la levûre de bière ; mais il devient fermentescible après avoir subi l'influence des acides. Les matières animales provoquent directement la fermentation alcoolique. Les conditions de cette fermentation sont les mêmes que celles de la fermentation

des glucoses. Elle peut être effectuée en abandonnant le lait dans des vases de bois, au sein desquels s'est déjà effectuée une fermentation analogue. M. Hesse.

La caséine du lait donne au ferment sa matière première. Il semble que ce ferment réside dans un être organisé qui demeurerait adhérent aux parois du vase. Ce qu'il y a de plus difficile, c'est de provoquer la première fermentation. On obtient des résultats plus assurés et plus réguliers, en présence du carbonate de chaux et d'une matière organique d'origine animale. Dans cette circonstance, le sucre de lait se change directement en alcool, sans passer par un état intermédiaire et analogue à celui qu'il prendrait sous l'influence des acides. Du reste, une portion du sucre de lait éprouve en même temps la fermentation lactique.

Peut-être existe-t-il des ferments particuliers qui peuvent, comme les acides étendus, changer le sucre de lait en galactose, c'est-à-dire en un sucre directement fermentescible sous l'influence d'un ferment ultérieur. C'est au même titre que la levûre de bière renferme un ferment capable d'intervertir le sucre de canne, avant de lui faire éprouver la fermentation alcoolique. (M. Berthelot.)

FERMENTATION ALCOOLIQUE DE L'AMIDON ET DE LA GOMME.

Cette fermentation se développe dans deux circonstances très-générales : l'une est liée à l'action de la levûre ; l'autre au contraire est indépendante de cette même action.

Le premier cas rentre dans les conditions de la fabrication de la bière ; la formation de l'alcool est alors précédée par la formation d'un glucose particulier, le *maltose*.

L'amidon insoluble se métamorphose d'abord en dextrine soluble par la *fermentation dextrinique :* cette dextrine se transforme, sous l'influence de la diastase, en maltose, et éprouve la *fermentation maltosique ;* enfin le maltose subit la fermentation maltosique.

Dans l'autre cas, la fermentation alcoolique de l'amidon peut être directe, c'est-à-dire s'opérer sans qu'à aucun moment de l'expérience, on observe la présence d'une trace de glucose dans les liqueurs. Un tel effet direct se trouve réalisé lorsqu'on abandonne de l'amidon ou de la gomme avec de l'eau, du carbonate de chaux et une matière animale, et qu'on maintient le tout à une température voisine de 40° pendant quelques semaines. (M. Berthelot.)

FERMENTATION ALCOOLIQUE DE LA SORBINE.

Cette fermentation se produit dans les mêmes conditions que la précédente, c'est-à-dire qu'elle réclame la présence d'une matière azotée

d'origine animale et du carbonate de chaux. Elle ne réussit pas toujours; mais quand elle a lieu, le phénomène est d'autant plus net, que la sorbine, isomérique avec les glucoses, n'est pas transformable, par les acides, en un sucre directement fermentescible au contact de la levûre de bière. (M. BERTHELOT.)

FERMENTATIONS ALCOOLIQUES DE LA GLYCÉRINE, DE LA MANNITE ET DE LA DULCITE.

Des substances analogues aux sucres par leurs propriétés essentielles, mais beaucoup plus stables et caractérisées par la présence d'un excès d'hydrogène sur les proportions convenables pour former de l'eau avec leur oxygène, peuvent aussi subir la fermentation alcoolique.

La fermentation alcoolique de ces substances se produit sous l'influence d'une matière animale et du carbonate de chaux. En général, elle est accompagnée par un dégagement d'hydrogène : ce fait est une conséquence de la composition de ces corps fermentescibles. La formation de l'alcool ainsi provoquée en présence du carbonate de chaux, n'est point précédée par la transformation préalable de la mannite, de la glycérine, etc., en un sucre proprement dit, si ce n'est dans des conditions très-particulières, et sur lesquelles on reviendra plus loin. La proportion de l'alcool dans les conditions les plus favorables peut s'élever à plus de 37 centièmes, c'est-à-dire correspondre aux trois quarts du poids de la mannite métamorphosée. Ceci suffit pour établir que la production de l'alcool caractérise essentiellement la fermentation de la mannite. Ici, comme avec les sucres proprement dits, l'influence des matières azotées tient à leur composition et non à leur forme. En effet, on opère les mêmes changements sur la mannite au moyen des substances les plus diverses, telles que l'albumine, la fibrine du sang, le gluten, le sang, les tissus pancréatique, hépatique, rénal, splénique, testiculaire, vésical, intestinal, pulmonaire, cérébral, musculaire, cutané, etc.; on peut même employer la gélatine, c'est-à-dire un composé dénué de toute structure organique proprement dite.

Le développement des globules de la levûre de bière n'a point lieu dans les conditions de ces expériences. On peut d'ailleurs opérer à l'abri du contact de l'air; la fermentation n'en est ni entravée ni même ralentie.

Dès lors, dans ces conditions, la cause de la fermentation paraît résider dans la nature chimique des corps propres à jouer le rôle de ferment et dans les changements successifs qu'éprouve leur composition. Ces changements sont encore peu connus; mais ils sont attestés par un phénomène caractéristique et que ne présente pas l'action de la levûre de bière sur le sucre : en même temps que la mannite se détruit, la matière azotée se décompose sans pourrir; elle perd, sous forme gazeuse, presque tout l'azote qui entre dans sa constitution.

Ces nouvelles expériences introduisent dans l'étude des ferments quelques données essentielles, car elles semblent exclure l'organisation comme étant une cause nécessaire de la fermentation alcoolique, et elles conduisent à établir que cette fermentation peut être provoquée par des agents très-divers, sans que ces agents prennent, pour devenir efficaces, une structure commune et déterminée identique avec celle de la levûre.

Mais elles laissent encore indécise une question essentielle, celle de l'unité chimique du ferment. Tous ces ferments alcooliques, si divers par leur structure, sont-ils réellement distincts, ou bien possèdent-ils tous, au moment où ils commencent à agir, un état chimique identique ? Ce nouveau problème est à résoudre. (M. Berthelot.

Produits secondaires des fermentations alcooliques.

Nous avons dit précédemment que M. Pasteur avait reconnu l'acide succinique et la glycérine parmi les produits de la fermentation alcoolique. Suivant M. Berthelot, ces deux corps pourraient bien être engendrés par des fermentations secondaires correspondant à un état de décomposition du ferment.

Au même ordre de phénomènes se rattache la production accessoire de l'acide lactique. La présence de cet acide dans la fermentation que le sucre éprouve sous l'influence de la levûre de bière, est contestée; mais sa formation est certaine et notable dans les autres fermentations alcooliques des divers sucres, de la sorbine, de la mannite, etc., toutes les fois que ces fermentations sont provoquées sous l'influence simultanée du carbonate de chaux et d'une matière azotée différente de la levûre. Dans ces dernières conditions, on observe également la production des acides butyrique, valérique, etc., et généralement des acides $C^{2n}H^{2n}O^4$.

Suivant M. Pasteur, l'acide lactique, pas plus que l'acide acétique, ne sont des produits de la fermentation alcoolique. Lorsque l'on trouve de l'acide acétique, c'est que le liquide fermenté a eu le contact de l'air dans des conditions toutes particulières; l'acide lactique est un produit également accidentel. Toutes les fois que cet acide apparaît, ce qui est rare, on peut être assuré que la levûre de bière est mêlée de levûre lactique. Les deux levûres vivant chacune pour leur propre compte, déterminent les transformations qui leur sont habituelles.

On constate en outre la présence de produits fort différents de l'alcool, qui ne peuvent être exprimés dans la même équation fondamentale et qui proviennent de métamorphoses secondaires éprouvées par une partie des sucres soumis à l'action d'un ferment. Ainsi, on observe dans la formation de la plupart des jus sucrés, tels que ceux de betterave, de garance, de marc de raisin, la dissolution de sucre de fécule, etc., à côté de l'alcool vinique $C^4H^6O^2$, c'est-à-dire du produit principal de la fer-

mentation, des alcools homologues, tels que l'alcool amylique $C^{10}H^{12}O^2$, l'alcool butylique $C^8H^{10}O^2$, l'alcool propylique $C^6H^8O^2$, et même dans certains cas, l'alcool campholique $C^{20}H^{18}O^2$.

Il est nécessaire d'opérer sur de grandes quantités de matière pour constater la présence de ces divers alcools.

L'origine de ces alcools est difficile à établir exactement, en raison de la faiblesse de leur proportion; car ils peuvent dériver, soit des sucres eux-mêmes, soit de quelqu'une des substances accessoires qui accompagnent les sucres dans les jus naturels. Cependant la production de la plupart d'entre eux au moyen de liquides aussi divers permet de l'attribuer avec vraisemblance à la fermentation des sucres; en effet, ces derniers sont à peu près les seuls principes immédiats communs à tous ces liquides.

M. Berthelot explique la formation des alcools $C^{(2n)}H^{(2n+2)}O^2$ au moyen des sucres par les équations hypothétiques suivantes :

$$x(C^{12}H^{12}O^{12}) = y(C^{(2n)}H^{(2n+2)}O^2 + z(C^2O^4) + v(H^2O^2);$$

d'où se déduit :

$$\frac{n}{4}(C^{12}H^{12}O^{12}) = C^{(2n)}H^{(2n+2)}O^2 + \frac{n}{2}(C^2O^4) + (n-2)\ H^2O^2.$$

Le sucre peut se représenter, par de l'acide carbonique, de l'eau et de l'hydrogène bicarboné. Au moment de la fermentation, l'acide carbonique apparaît à l'état de liberté, tandis que l'hydrogène bicarboné demeure uni aux éléments de l'eau. Mais le carbone affecte en ce moment plusieurs états de condensations différentes : d'où résultent les divers alcools $C^{(2n)}H^{(2n)} + H^2O^2$, parmi lesquels l'alcool vinique $C^4H^4 + H^2O^2 = C^4H^6O^2$, représente le plus abondant. A cet égard, la fermentation pourrait être rapprochée de la distillation sèche, opérée en présence des alcalis; car cette dernière forme simultanément, aux dépens des sucres, les divers hydrocarbures $C^{(2n)}H^{(2n)}$, dont la composition est la même que celle de l'hydrogène bicarboné plus ou moins condensé.

Le point de vue développé ici présente une grande importance; il a permis de réaliser la synthèse des carbures d'hydrogène par la distillation sèche de composés plus simples que ces mêmes carbures. Aussi est-on fondé à espérer que les considérations précédentes conduiront à former avec les sucres des alcools ou des acides renfermant plus de 12 équivalents de carbone. Telle est peut-être dans l'économie vivante l'origine des corps gras analogues à l'éthal, et celle des acides stéarique, margarique, etc.

On peut expliquer le développement des produits secondaires de la fermentation alcoolique de deux manières très-différentes, suivant que l'on regarde ces matières comme des produits nécessaires dus au jeu des mêmes forces qui excitent la fermentation alcoolique; ou bien comme

des produits accessoires dus à la manifestation simultanée de fermentations secondaires.

Ces dernières résulteraient soit de l'existence de plusieurs ferments dans une matière azotée, soit de la formation de ces ferments au milieu des conditions nouvelles qui se développent dans le cours des expériences et par le fait des changements incessants qu'éprouvent à la fois et le ferment et le milieu fermentant. En effet, ce milieu, sucré au début, devient alcoolique, tandis que le ferment se transforme de son côté à mesure qu'il agit. (M. BERTHELOT.)

FERMENTATIONS SACCHARINES DE LA MANNITE ET DE LA GLYCÉRINE.

A côté des fermentations que nous venons d'étudier, viennent se placer les fermentations saccharines de la mannite et de la glycérine étudiées récemment par M. Berthelot. Leur existence offre un caractère jusqu'ici unique dans l'histoire des fermentations, et dont l'importance est extrême; elle prouve que les effets des fermentations glycérique et mannitique des sucres peuvent être renversés de façon à revenir des produits fermentés aux principes fermentescibles eux-mêmes ; car la mannite et la glycérine, soumises à la fermentation, ont été changées à leur tour en un sucre véritable, appartenant à la famille des glucoses.

Le point de départ de ces nouveaux résultats relatifs à la fermentation saccharine, se trouve dans les considérations suivantes :

Les analogies qui existent entre la fermentation alcoolique de la mannite et de la glycérine et la fermentation alcoolique des sucres proprement dits avaient conduit à penser que ces deux fermentations pourraient bien n'être pas réellement distinctes, et que, si la mannite et la glycérine fournissent de l'alcool, c'est qu'elles ont passé préalablement à l'état de sucre. De nombreuses expériences ont été entreprises dans le but d'examiner cette question : leurs résultats ont varié suivant les circonstances. Ils appartiennent à deux catégories très-différentes, car ils montrent que la métamorphose préalable de la mannite et de la glycérine en sucre peut, tantôt se reproduire, tantôt être évitée, suivant les conditions dans lesquelles on opère. On ne l'observe jamais dans les conditions normales de la fermentation alcoolique de la mannite et de la glycérine, c'est-à-dire sous l'influence du carbonate de chaux et de la caséine. Dans ces circonstances, la transformation de la mannite et de la glycérine en alcool, soit à la température de 40°, soit même à celle de 10°, s'opère d'une manière directe sans qu'à aucun moment de l'expérience, on puisse saisir le moindre indice de l'existence temporaire d'un sucre proprement dit. Mais la marche régulière de ces expériences, au point de vue de la production de l'alcool, est subordonnée à la présence du carbonate de chaux ; s'il est supprimé, la fermentation cesse en général de se développer; la mannite et la glycérine demeurent inaltérées. Toutefois il n'en est pas toujours ainsi ; car on a reconnu des circonstances particulières

dans lesquelles on observe encore la fermentation de la mannite et de la glycérine et la production de l'alcool, même en l'absence du carbonate de chaux; mais elle est alors précédée par la formation du sucre proprement dit.

Divers résultats accidentels ayant mis sur cette nouvelle voie, la mannite et la glycérine ont été dissoutes dans l'eau et abandonnées à la température ordinaire, au contact de tissus et substances azotées de nature animale ou analogues. Dans plusieurs cas, et notamment avec l'albumine, la caséine, la fibrine, la gélatine, les tissus cutané, rénal, pancréatique, il s'est produit un sucre proprement dit, susceptible de réduire le tartrate cupro-potassique, et d'éprouver immédiatement, sous l'influence de la levûre de bière, la fermentation alcoolique. Mais, avec les substances précédentes, les conditions de cette formation ne s'obtiennent pas à volonté.

Au contraire, il est un tissu, celui du testicule, qui provoque d'une manière à peu près constante la transformation de la mannite et de la glycérine en un sucre proprement dit, du moins dans les conditions suivantes : Des testicules d'homme ou d'animaux (coq, chien, cheval), sont coupés en petits morceaux et abandonnés dans une dissolution formée de 10 parties d'eau et de 1 partie de mannite ou de glycérine. Le poids du tissu animal (supposé sec) doit représenter $\frac{1}{20}$ environ du poids de la mannite ou de la glycérine. On opère dans un flacon ouvert sous l'influence de la lumière diffuse et d'une température qui doit rester comprise entre 10° et 20°. Le tissu ne se putréfie généralement pas : s'il pourrit, l'expérience est manquée. La formation des moisissures, et particulièrement celle du *Penicillium glaucum*, sont également nuisibles, quoique à un moindre degré. On essaye de temps en temps la liqueur. Au bout d'un intervalle, qui varie entre trois mois et une seule semaine, on constate ordinairement l'apparition d'une substance apte à réduire le tartrate cupro-potassique et à fermenter immédiatement au contact de la levûre de bière.

A ce moment, on sépare par décantation les fragments testiculaires et on les soumet à des lavages réitérés, jusqu'à élimination totale de la mannite ou de la glycérine. Les tissus indiqués, amenés à cet état, ont acquis la propriété de transformer ces deux principes en un sucre véritable. En effet, le but peut être atteint en reproduisant l'expérience avec les tissus préparés dans l'expérience précédente, c'est-à-dire en les mettant de nouveau en contact avec une dissolution aqueuse de mannite ou de glycérine; on observe au bout de quelques semaines une formation de sucre très-abondante.

Quelques expériences réalisées avec la dulcite ont donné lieu à des résultats semblables. Le sucre ainsi formé est analogue au glucose par la plupart de ses propriétés. Il n'a pu être obtenu sous forme cristallisée; il est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool aqueux et dans la glycérine. Il est assez hygrométrique, très-altérable durant l'évaporation de ses

dissolutions, susceptible de brunir sous l'influence des alcalis et de réduire le tartrate cupro-potassique. L'acétate de plomb ammoniacal ne le précipite pas en proportion sensible. Ce sucre fermente immédiatement au contact de la levûre de bière, avec production d'alcool et d'acide carbonique. Il était fort important de vérifier si ce sucre possède le pouvoir rotatoire, et de déterminer la valeur numérique de ce pouvoir. Le premier point a été vérifié avec soin et ne demeure pas douteux. Le glucose produit par la fermentation de la mannite jouit d'un pouvoir rotatoire. Quant au second point, la facilité avec laquelle ce sucre se colore et s'altère durant la concentration de ses dissolutions, a empêché de préciser le fait. On peut seulement affirmer que ce sucre est lévogyre, et qu'il paraît distinct des autres sucres par la valeur numérique de son pouvoir rotatoire. Pour établir complétement le caractère de cette nouvelle fermentation, il reste à déterminer quelle est la nature du sucre auquel elle donne naissance, et quelle influence le tissu testiculaire exerce sur sa formation.

Il n'est pas douteux que ce sucre n'emprunte ses éléments à la mannite et à la glycérine : ce fait résulte des déterminations de poids qui vont être indiquées. La proportion de matière qui se change en sucre varie beaucoup. Tantôt elle représente à peine quelques dix-millièmes du poids de la mannite ou de la glycérine employées, tantôt elle s'élève jusqu'au dixième du poids de ces mêmes matières ; la dernière proportion n'a pu être dépassée. Ces variations s'expliquent par deux causes principales : d'une part, le milieu au sein duquel la fermentation s'opère, change par le fait même de cette fermentation ; d'autre part, le sucre formé se détruit sous des influences presque identiques avec celles qui lui ont donné naissance. Durant les chaleurs de l'été, par exemple, on trouve souvent dans les liqueurs une certaine proportion d'alcool, et ce dernier résulte vraisemblablement de la destruction du sucre formé tout d'abord. Aussi le poids de la mannite et de la glycérine disparues est-il toujours supérieur au poids du sucre qui est retrouvé par l'analyse à la fin des expériences. Quelles que soient ces difficultés, la proportion du sucre formé dans les circonstances les plus favorables est assez forte pour que l'on soit obligé de le regarder comme produit aux dépens des éléments de la mannite et de la glycérine. Entre les nombreuses expériences faites pour éclaircir ce point, l'une des plus décisives est la suivante :

Le 18 décembre 1856, on a pesé 2 grammes de testicules frais de coq (représentant à l'état sec $0^{gr},280$), 5 grammes de mannite et 50 grammes d'eau ; on a introduit le tout dans un flacon communiquant avec l'atmosphère à travers un tube rempli de coton cardé ; le flacon a été abandonné dans un laboratoire médiocrement chauffé. Le 12 avril 1859, on a mis fin à l'expérience. La liqueur renfermait $0^{gr},250$ de sucre proprement dit. Les fragments de testicules avaient conservé leur forme et leur aspect microscopiques ; un examen très-attentif y fit découvrir quelques traces presque inappréciables de végétaux. Ces fragments, lavés et séchés,

pesaient 0gr,030 ; ils avaient donc perdu 0gr,050. Cette perte est d'ailleurs plus apparente que réelle, car les testicules frais renferment une certaine proportion de substances salines et autres, solubles dans l'eau ; de plus, une partie du tissu se désagrége durant l'expérience et devient également soluble sans se changer en sucre ; tous ces produits sont évalués ici comme perte, bien qu'on les retrouve en réalité à l'état soluble et en partie à l'état coagulable durant l'évaporation des liqueurs. Malgré ces complications, la proportion du sucre formé dans l'expérience qui précède, est telle qu'il doit être regardé comme résultant surtout de la transformation de la mannite et de la glycérine. On a pu confirmer cette conclusion par d'autres expériences dans lesquelles le tissu testiculaire a produit, sans diminuer notablement de poids, jusqu'à sept fois consécutives la transformation de la mannite en sucre.

Ces phénomènes tendent à assimiler l'influence du tissu testiculaire aux actions de contact proprement dites, interprétation confirmée par la permanence de la structure microscopique du tissu testiculaire.

Mais ce sont là des probabilités plutôt qu'une démonstration. En effet, les tissus animaux ne jouissent pas de cette invariabilité absolue de composition qui caractérise souvent les composés minéraux agissant par contact. En même temps que le tissu agit, il s'altère d'une manière continue et se décompose sans pourtant se putréfier. Les analyses qui en ont été faites dans le cours des expériences, prouvent que la proportion de carbone peut y diminuer de 54 jusqu'à 46 centièmes, tandis que l'hydrogène s'accroît de 7,3 à 8 centièmes et l'oxygène de 23 à 39 centièmes. D'après ces résultats, on ne peut décider avec toute rigueur si le tissu opère par action de contact, en raison de sa structure organique ou de sa constitution chimique, ou bien si le fait même de sa décomposition exerce quelque influence.

Enfin, le concours de l'air, nécessaire au succès de ces expériences, introduit une complication nouvelle, car il permet le développement d'êtres microscopiques animaux, et surtout végétaux. Ce développement n'a jamais pu être évité complétement ; mais il semble plus nuisible que favorable à la formation du sucre. Dans les expériences les plus heureuses, la production des êtres organisés était la plus faible possible ; ainsi dans celles dont on a cité plus haut les résultats numériques, leur présence ne s'est manifestée que par un examen très-minutieux.

Ces détails, que l'on a cherché à rendre aussi fidèles que possible, montrent combien sont complexes les phénomènes de fermentation, combien ils renferment d'éléments inconnus ou obscurs.

Les résultats précédents se distinguent par leur caractère synthétique des fermentations connues jusqu'à ce jour.

Au lieu de changer le sucre, la mannite et la glycérine en alcool, en acide lactique, en acide butyrique, tous composés plus simples et plus difficiles à décomposer, elles conduisent à transformer la mannite et la

glycérine, corps assez stables, et qui touchent à ceux que nous savons produire, en une substance d'un ordre de complication plus élevé et d'une stabilité moindre, c'est-à-dire en un sucre véritable analogue aux sucres qui se forment sous l'influence de la vie au sein des tissus des végétaux et des animaux. (M. BERTHELOT.

FERMENTATION ACÉTIQUE.

La transformation du vin en vinaigre repose sur une oxydation lente, accomplie aux dépens de l'oxygène de l'air, et provoquée sous l'influence de corps azotés comparables aux ferments :

$$C^4H^6O^2 + O^4 = C^4H^4O^4 + 2HO.$$

Nous avons vu précédemment (voy. ACIDE ACÉTIQUE, tome IV, page 177) que la substance la plus propre à transformer les liquides spiritueux en vinaigre est une matière azotée gélatineuse, la *mère de vinaigre* qui se dépose dans les tonneaux, et nous avons indiqué les meilleures conditions pour une prompte acétification. La mère de vinaigre est constituée par des végétaux cryptogamiques, et c'est dans cette substance que réside l'agent qui détermine l'oxydation.

La fermentation acétique s'écarte des autres parce qu'elle exige le concours chimique de l'air. Elle peut être regardée comme le type de la plupart des effets de pourriture lente compliqués d'oxydation et désignés sous le nom d'*érémacausies* (voy. page 6). Ces phénomènes ne sont, suivant M. Liebig, que des combustions lentes, parfaitement identiques dans leurs résultats avec les combustions qui s'opèrent à une température élevée, sous l'influence d'une quantité insuffisante d'oxygène. L'élément le plus combustible de la substance organique s'unit alors de préférence avec l'oxygène à une température où les autres éléments ne peuvent pas se combiner avec lui, et cette faculté de s'oxyder, de brûler, même à une température basse, agit dans ce cas comme une affinité plus ou moins énergique.

Dans la putréfaction, toutes les conditions sous lesquelles l'affinité du carbone pour l'oxygène se manifeste de préférence, se trouvent réunies : l'élasticité et la cohésion des produits ne portent aucune atteinte à son influence ; dans l'érémacausie, au contraire, tous les obstacles sont à surmonter.

La formation de l'acide carbonique dans l'érémacausie des substances végétales et animales riches en hydrogène est donc, comme dans la putréfaction et la fermentation, une conséquence de la destruction des éléments et du nouveau groupement de ceux-ci. L'hydrogène de ces substances est d'abord enlevé par l'oxygène, et le carbone et l'oxygène s'en séparent ensuite sous forme d'acide carbonique.

Dans la putréfaction du bois au fond des marais, le carbone et l'oxygène se séparent à l'état d'acide carbonique, et l'hydrogène sous la forme d'hydrogène carboné. Dans l'érémacausie du bois, c'est-à-dire dans sa putréfaction au contact de l'air (pourriture sèche), son hydrogène ne se combine pas avec le carbone, mais avec l'oxygène, pour lequel, à la température ordinaire, il a bien plus d'affinité.

M. Pasteur a reconnu récemment que les plantes cryptogamiques du genre *Mycoderma* possèdent la propriété remarquable de transformer les liquides alcooliques en acide acétique.

Les naturalistes, dit M. Pasteur, désignent sous le nom de *mycodermes* ces pellicules lisses ou ridées, vulgairement appelées *fleurs du vin, fleurs de la bière, fleurs de vinaigre*, etc., que l'on voit apparaître à la surface de tous les liquides fermentés.

Tout ce que l'on sait sur ces petites plantes se borne à de courtes descriptions de leurs formes.

L'une d'elles mérite une mention spéciale. On trouve quelquefois dans les vases qui renferment du vinaigre, sous l'aspect de membranes plus ou moins difficiles à déchirer, une matière gélatineuse que l'on a désignée depuis longtemps, dans le langage des fabriques, du nom caractéristique de *mère du vinaigre*.

Voici comment Berzelius s'exprime à ce sujet :

Le vinaigre, dit-il, conservé dans des vases où il est en contact avec de l'air, perd sa transparence; peu à peu il s'y rassemble une masse gélatineuse, cohérente, qui paraît glissante et gonflée quand on la touche, et d'où l'on ne peut point retirer par la pression le liquide qu'elle contient.

Cette masse a reçu le nom de *mère de vinaigre*, parce que l'on a cru à tort qu'elle était susceptible de déterminer la fermentation acide; à l'état de pureté; elle est dépourvue de cette propriété; qu'elle doit uniquement à l'acide acétique qui se trouve renfermé dans ses pores.

Diverses pratiques des vinaigreries s'accordent complétement avec l'opinion de Berzelius.

Un fait remarquable, découvert en 1823 par Edmond Davy, a exercé une grande influence sur la théorie autant que sur les procédés de fabrication industrielle de l'acide acétique. Le noir de platine, arrosé avec de l'alcool étendu d'eau, s'échauffe et donne naissance à de l'acide acétique.

Ce fait est devenu l'occasion d'un nouveau procédé d'acétification. On fait écouler des liquides alcooliques sur des copeaux de hêtre entassés dans des tonneaux où l'air peut circuler librement. Les copeaux, dit-on, font l'office du noir de platine. Ils constituent un corps poreux qui condense l'oxygène de l'air.

En résumé, rien de plus obscur, rien de plus mystérieux, que cette ancienne fabrication du vinaigre, entièrement livrée à l'empirisme et à la routine.

Dans des recherches poursuivies depuis plusieurs années sur les fermentations, divers indices avaient porté à penser que les mycodermes pourraient bien n'être pas étrangers à la formation de l'acide acétique. Ces indices se multipliant et s'accusant de plus en plus, tous les efforts devaient être appliqués à les suivre par des expériences directes.

Des diverses espèces mycodermiques, l'une des plus faciles à cultiver, est sans contredit la fleur du vin, le *Mycoderma vini* ou *cervisiæ*. C'est par elle que furent commencées les études. Leurs premiers résultats furent directement contraires à ce que l'on en attendait. En faisant développer la fleur du vin sur divers liquides alcooliques au contact de l'air, on n'obtenait pas du tout d'acide acétique. Bien plus, en introduisant directement dans le liquide une certaine proportion de cet acide, il disparaissait peu à peu. Il en était de même de l'alcool. Néanmoins ces résultats n'étaient pas constants.

Mais, ce qu'il est essentiel de remarquer, tous ces faits étaient subordonnés à la présence et à la vie du mycoderme.

Avant de revenir à ces complications apparentes, considérons auparavant, non plus la fleur du vin, mais la fleur du vinaigre, le *Mycoderma aceti*.

En cultivant cette nouvelle espèce, pure et sans mélange, à la surface de liquides alcooliques divers, on reconnaît que le sens général des phénomènes est constant. L'alcool s'acétifie toujours, avec formation intermédiaire de petites quantités d'aldéhyde. Quant à la corrélation entre la manifestation des phénomènes chimiques et la présence de la plante, elle est aussi rigoureuse que dans le premier cas.

Cela posé, répétons les essais précédents relatifs à nos deux mycodermes, dans des vases clos où nous pourrons enfermer, outre le liquide et la semence de la plante en expérience, un volume d'air déterminé, et de telle sorte que l'on puisse à chaque instant joindre à l'analyse du liquide l'analyse de l'atmosphère du vase. L'intelligence des phénomènes se montre alors dans toute sa simplicité. On reconnaît, en effet, que le mycoderme du vinaigre prend l'oxygène de l'air et le fixe sur l'alcool pour en faire de l'acide acétique; que le mycoderme du vin prend également l'oxygène de l'air et le fixe également sur l'alcool, mais pour en faire de la vapeur d'eau et de l'acide carbonique; et de plus, que si l'on supprime l'alcool et que l'on fasse développer le mycoderme du vinaigre sur un liquide acétique, l'acide est transformé en eau et en acide carbonique. Avec le mycoderme du vin, l'effet est encore le même, bien qu'il puisse y avoir de l'alcool en dissolution dans le liquide.

Conséquemment, si nous remarquons que l'aldéhyde n'est autre chose que de l'alcool moins de l'hydrogène, que l'acide acétique est de l'alcool qui a subi une combustion plus avancée, et qu'enfin l'alcool et l'acide acétique, lorsqu'ils éprouvent une combustion complète, se transforment en eau et en acide carbonique, nous déduirons logiquement de ce qui précède que la fleur du vin se comporte exactement comme la fleur du

vinaigre, et qu'il y a seulement pour elle des circonstances où sa propriété s'exalte, c'est-à-dire que la plante, au lieu de prendre à l'air 2 ou 4 molécules d'oxygène pour les fixer sur une molécule d'alcool et en faire de l'aldéhyde ou de l'acide acétique, s'empare de 8 ou de 12 molécules de ce gaz, et transforme complétement avec leur aide l'alcool et l'acide acétique en eau et en acide carbonique.

Tous ces faits s'accomplissent avec une grande puissance, avec un grand dégagement de chaleur et une rapidité qui étonnerait l'imagination la plus hardie.

La même plante qui provoque l'acétification de l'alcool, peut donc détruire l'acide acétique qu'elle a formé. Le fabricant qui le premier a appelé mère de vinaigre la fleur de vinaigre, a donc été guidé par un instinct sûr. Berzelius, d'autre part, en refusant à la mère de vinaigre le pouvoir d'acétifier parce qu'elle détruisait l'acide acétique, avançait donc un fait vrai, dont l'interprétation seule était erronée.

La fleur du vinaigre ne détermine plus l'acétification, dès qu'elle est submergée. Il faut, pour qu'elle agisse, qu'elle recouvre la surface du liquide. Dans les vinaigreries, les dépôts des tonneaux que les fabricants appellent *mères*, n'ont aucune espèce d'action acétifiante. Tout se passe à la surface du liquide.

La démonstration expérimentale de ces faits peut être donnée de la manière suivante. On détermine l'acétification d'un liquide alcoolique à l'aide du mycoderme du vinaigre, de façon que le voile de la plante devienne assez résistant pour que toutes les parties en soient liées ensemble et difficiles à disjoindre. En même temps, on mesure jour par jour le progrès de l'acidité de la liqueur. Puis, à un instant donné, on submerge le voile au moyen de lourdes baguettes de verre qui l'obligent à tomber au fond du liquide. Aussitôt l'acétification s'arrête, et cela dure ainsi deux, trois, quatre, cinq, six jours et plus. Et, dès qu'un voile nouveau reparaît, l'analyse continuée du liquide accuse immédiatement la reprise de la formation de l'acide acétique.

Ce résultat prouve que la plante n'agit pas par un principe qu'elle sécréterait pour le répandre dans le liquide. Il montre en outre que la cause du phénomène chimique qui accompagne la vie de la plante, réside dans un état physique propre, analogue à celui du noir de platine. Mais il est essentiel de remarquer que cet état physique de la plante est étroitement lié avec la vie de cette plante.

Nous donnerons une des preuves de cette assertion.

A la surface d'un liquide alcoolique renfermant essentiellement des phosphates et des matières albuminoïdes, on fait développer la fleur du vin jusqu'à ce que toute la surface du liquide en soit couverte. On constate jour par jour qu'il y a disparition de l'alcool et de l'acide acétique si l'on en a ajouté dans le liquide. Alors, avec un siphon, on enlève le liquide générateur de la plante, sans déchirer le voile de la mucorée, condition facile à remplir. Ensuite on substitue au premier liquide de

l'alcool pur étendu d'eau. Le mycoderme, difficilement mouillé à cause de ses principes gras, se soulève et recouvre la surface du nouveau liquide. La petite plante n'a plus alors pour aliments que les principes qu'elle peut trouver en elle-même. Or, l'expérience démontre que, dans ces circonstances anormales de maladie ou de mort relative, la plante, qui, un instant auparavant en pleine santé, opérait la combustion de l'alcool et de l'acide acétique, transforme maintenant pour une part l'alcool en acide acétique.

Cette expérience prouve que la plante malade exerce la même action que la plante bien portante, mais avec moins d'énergie.

Arrivons maintenant au procédé d'acétification par les copeaux de hêtre. Tous les auteurs sont d'accord sur l'explication théorique de ce mode de fabrication. Les copeaux, dit-on, agissent comme corps poreux, à la façon du noir de platine. Cette opinion est tout à fait erronée : les copeaux n'ont aucune action par eux-mêmes, et ils ne font que servir de support au développement de l'un des mycodermes, particulièrement du *Mycoderma aceti*. En effet, faisons écouler sur des copeaux ou le long d'une corde de l'alcool étendu d'eau. Les gouttes qui tombent à l'extrémité de la corde ne renferment pas la plus petite quantité d'acide acétique. Mais répétons cet essai en trempant la corde, au début de l'expérience, dans un liquide à la surface duquel se trouve une pellicule mycodermique qui reste en partie sur la corde lorsqu'on la retire du liquide : l'alcool que l'on fait ensuite écouler lentement le long de cette corde au contact de l'air, se charge d'acide acétique.

Si les mycodermes avaient seulement la propriété d'être des agents de combustion pour l'alcool et l'acide acétique, leur rôle serait déjà bien digne de fixer l'attention. Mais cette propriété présente une généralité d'action qui ouvre un champ nouveau d'études à la physiologie et à la chimie organique. En effet, les mycodermes peuvent porter l'action comburante de l'oxygène de l'air sur une foule de matières organiques, les sucres, les acides organiques, divers alcools, les matières albuminoïdes, en donnant lieu, dans certains cas, à des intermédiaires particuliers.

La propriété dont il s'agit, se retrouve, du reste, à des degrés variables dans les mucédinées, et, tout porte à le croire, dans les plus petits des infusoires. On peut, par le développement d'une mucédinée, transformer en eau et en acide carbonique des quantités relativement considérables de sucre sans qu'il reste dans la liqueur la plus faible proportion de cette substance.

Si les êtres microscopiques disparaissaient de notre globe, la surface de la terre serait encombrée de matière organique morte et de cadavres de tout genre (animaux et végétaux). Ce sont eux principalement qui donnent à l'oxygène ses propriétés comburantes. Sans eux, la vie deviendrait impossible, parce que l'œuvre de la mort serait incomplète.

Après la mort, la vie reparaît sous une autre forme et avec des pro-

priétés nouvelles. Les germes, partout répandus, des êtres microscopiques, commencent leur évolution, et, avec leur aide, l'oxygène se fixe en masses énormes sur les substances organiques que ces êtres ont envahies, et en opère la combustion complète.

Nous venons d'apprendre qu'il existe des cellules organisées qui ont la propriété de transporter l'oxygène de l'air sur toutes les matières organiques, les brûlant complétement avec un grand dégagement de chaleur, ou les arrêtant à des termes de composition variables. Nous avons ainsi une image fidèle de la respiration et de la combustion qui en est la suite, sous l'action de ces globules organisés que le sang apporte sans cesse dans les cellules pulmonaires, où ils viennent chercher l'oxygène de l'air pour le répandre ensuite dans toutes les parties du corps afin d'y brûler à des degrés divers les principes de l'économie.

FERMENTATION LACTIQUE.

Nous avons déjà vu en étudiant l'acide lactique (tome IV, page 352), que la plupart des substances organiques azotées, telles que la fibrine, l'albumine, la caséine, qui sont abandonnées à l'air pendant quelque temps, se transforment en ferments lactiques, et acquièrent la propriété de changer en acide lactique les matières neutres, comme le sucre, la gomme, l'amidon, le sucre de lait, etc. (MM. Boutron et Fremy.)

Il peut exister trois relations distinctes entre l'acide lactique et les produits fermentescibles qui concourent à sa formation.

L'acide lactique peut dériver de la transformation directe d'un glucose ou de la sorbine :

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Sorbine.}} = \underbrace{2C^6H^6O^6}_{\text{Acide lactique.}}.$$

La relation représentée par cette équation exprime une transformation isomérique. Cette relation n'exprime des poids absolus que dans certains cas; en général, elle répond seulement à la métamorphose d'une portion des glucoses, le reste se changeant en alcool, en acide butyrique, etc. Une telle multiplicité dans les phénomènes peut être attribuée à la coexistence de plusieurs fermentations.

(M. Berthelot.)

Le sucre de lait et le sucre de canne s'assimilent les éléments de l'eau pour se transformer en acide lactique :

$$\underbrace{C^{12}H^{11}O^{11}}_{\text{Lactose.}} + \underbrace{HO}_{\text{Eau.}} = \underbrace{2C^6H^6O^6}_{\text{Acide lactique.}}.$$

Les remarques faites pour le dédoublement précédent peuvent être

appliquées à cette relation, si on la considère au point de vue pondéral.

Les matières sucrées qui renferment un excès d'hydrogène, telles que la mannite et la dulcite, le perdent en devenant de l'acide lactique :

$$\underbrace{C^{12}H^{14}O^{12}}_{\text{Mannite.}} = \underbrace{2C^6H^6O^6}_{\text{Acide lactique.}} + 2H.$$

Dans ce dernier cas, le changement n'a jamais lieu en poids, parce qu'il se forme toujours de l'alcool et divers autres produits.

M. Pasteur admet l'existence d'un ferment particulier, une *levûre lactique*, toujours présente quand le sucre devient acide lactique; il pense que si toute matière azotée peut transformer le sucre en acide lactique, c'est qu'elle est un aliment convenable pour le développement de ce ferment.

Si l'on examine avec attention une fermentation lactique ordinaire, on peut reconnaître, dans certains cas, dit M. Pasteur, au-dessus du dépôt de la craie et de la matière azotée, des taches d'une substance grise formant quelquefois zone à la surface du dépôt. Cette matière se trouve d'autres fois collée aux parties supérieures du vase, où elle a été emportée par le mouvement gazeux. Son examen au microscope ne permet guère, lorsqu'on n'est pas prévenu, de la distinguer du caséum, du gluten désagrégé, etc., de telle sorte que rien n'indique que ce soit une matière spéciale, ni qu'elle ait pris naissance pendant la fermentation. Son poids apparent est toujours très-faible, comparé à celui de la matière azotée primitivement nécessaire à l'accomplissement du phénomène. Enfin, elle est très-souvent tellement mélangée à la masse de caséum et de craie, qu'il n'y aurait pas lieu de croire à son existence. Elle joue néanmoins le principal rôle. Pour la préparer à l'état de pureté, on extrait de la levûre de bière sa partie soluble, en la maintenant quelque temps à la température de l'eau bouillante avec quinze à vingt fois son poids d'eau. La liqueur, solution complexe de matière albuminoïde minérale, est filtrée avec soin. On y fait dissoudre environ 50 à 100 grammes de sucre par litre, on ajoute de la craie, et l'on sème une trace de la matière grise, décrite plus haut, extraite d'une bonne fermentation lactique ordinaire, puis on porte à l'étuve à 30° ou 35°. Il est bon également de faire passer un courant d'acide carbonique pour chasser l'air du flacon, auquel on adapte un tube courbé plongeant dans l'eau. Dès le lendemain, une fermentation vive et régulière se manifeste. Le liquide, très-limpide à l'origine, se trouble; la craie disparaît peu à peu, en même temps qu'un dépôt s'effectue et augmente progressivement au fur et à mesure de la dissolution de la craie. Le gaz qui se dégage, est de l'acide carbonique pur ou un mélange en proportions variables d'acide carbonique et d'hydrogène. Lorsque la craie a disparu,

le liquide, évaporé du jour au lendemain, fournit une cristallisation abondante de lactate de chaux, et l'eau mère contient des quantités variables de butyrate de cette base. Si les proportions de craie et de chaux sont convenables, le lactate cristallise en masse volumineuse au sein même du liquide pendant le cours de l'opération. Quelquefois la liqueur prend une viscosité très-grande. En un mot, on a sous les yeux une fermentation lactique des mieux caractérisées.

Dans cette expérience, la décoction de levûre peut être remplacée par celle de toute matière plastique azotée, fraîche ou altérée selon les cas. Ce liquide limpide, tenant en dissolution une matière azotée, n'est qu'un aliment, et, à ce titre, son origine importe peu, pourvu que sa nature se prête au développement du corps organisé qui se produit, et se dépose successivement.

Les caractères de cette substance, dont la production est corrélative des phénomènes compris sous la dénomination de fermentation lactique, sont les suivants :

Prise en masse, elle ressemble tout à fait à de la levûre ordinaire égouttée ou pressée. Elle est un peu visqueuse, de couleur grise. Au microscope, elle est formée de petits globules ou d'articles très-courts, isolés ou en amas, constituant des flocons irréguliers ressemblant à ceux de certains précipités amorphes. Les globules, beaucoup plus petits que ceux de la levûre de bière, sont agités vivement, lorsqu'ils sont isolés, du mouvement brownien, c'est-à-dire du mouvement qu'affecte toujours la matière solide en suspension dans un liquide lorsqu'elle est amenée à un état suffisant de division. La levûre lactique, lavée à grande eau par décantation, puis délayée dans de l'eau sucrée pure, l'acidifie progressivement, mais avec une grande lenteur, parce que l'acidité gêne beaucoup son action sur le sucre. Si l'on fait intervenir la craie, qui maintient la neutralité du milieu, la transformation du sucre est sensiblement accélérée; en moins d'une heure, le dégagement du gaz est manifeste et la liqueur se charge de lactate et de butyrate de chaux en quantités variables. Lorsque, d'autre part, il existe une matière albuminoïde propre à la nourriture de la substance, la levûre lactique se développe et l'on en recueille des quantités qui n'ont de limites que dans le poids de sucre employé et le poids de matière albuminoïde. Elle peut être recueillie et transportée au loin sans perdre son énergie. Son activité n'est qu'affaiblie par la dessiccation ou par l'ébullition avec de l'eau. Enfin, il faut une très-petite quantité de cette levûre pour transformer un poids considérable de sucre. Ces fermentations doivent s'effectuer de préférence à l'abri de l'air, afin qu'elles ne soient pas gênées par des végétations ou des infusoires étrangers. On y retrouve tous les caractères de la levûre de bière, et ces substances ont probablement des organisations qui, dans une classification naturelle, doivent occuper deux genres voisins ou deux familles rapprochées.

Pour ce qui est de la rapidité et de la régularité de la fermentation

lactique dans les conditions indiquées par M. Pasteur, lorsque le ferment lactique se développe seul, elle est souvent plus rapide, à quantité de matière égale, que la fermentation alcoolique.

La fermentation lactique, telle qu'on la pratique ordinairement, est beaucoup plus longue; cela se conçoit très-bien. Le gluten, le caséum, la fibrine, les membranes, les tissus, etc., qui sont employés, renferment énormément de matière inutile. Ces substances ne deviennent le plus souvent un aliment pour le ferment lactique, qu'après s'être putréfiées, altérées au contact de végétations ou d'animalcules qui ont rendu leurs éléments solubles ou assimilables.

Un autre caractère permet de rapprocher le ferment lactique de la levûre de bière : si l'on sème, dans un liquide sucré albumineux, de la levûre de bière et non de la levûre lactique, c'est de la levûre de bière qui se développera, et avec elle la fermentation alcoolique. Bien qu'il n'y ait rien de changé aux conditions de l'opération, il ne faudrait pas conclure qu'il y aura une identité de composition chimique entre les deux levûres, pas plus que la composition chimique de deux végétaux n'est la même parce qu'ils ont vécu dans le même sol.

Enfin, il n'est pas nécessaire d'avoir déjà de la levûre lactique pour en préparer : elle prend naissance spontanément, avec autant de facilité que la levûre de bière, toutes les fois que les conditions sont favorables.

Si l'on dissout du sucre dans de l'eau de levûre limpide, et si l'on ajoute de la craie, la fermentation s'y établit dès le lendemain ou le surlendemain, et, comme le milieu est neutre, elle aura une tendance à être exclusivement lactique; on aura beau empêcher le contact de l'air; il suffira que le contact ait lieu, et, à moins de précautions toutes particulières, cela arrivera infailliblement. Cependant il est bien préférable de semer dans le liquide un peu de ferment lactique, parce que, dans le cas contraire, on s'expose à avoir le développement simultané de plusieurs fermentations et celui d'animalcules qui nuisent beaucoup à la netteté des résultats.

Toutes les fois qu'un liquide albumineux de nature convenable renferme un corps tel que le sucre, pouvant éprouver des transformations chimiques diverses et dépendantes de la nature de tel ou tel ferment, les germes de ces ferments tendent tous à se propager à la fois, et le plus ordinairement leur développement simultané se présente, à moins que l'un des ferments n'envahisse le terrain plus promptement que les autres. Or, cette dernière circonstance se présente précisément quand on suit cette méthode de l'ensemencement d'un être déjà formé et prêt à se reproduire. Si l'on ne sème aucun ferment dans un mélange d'eau sucrée, de matière albuminoïde et de craie, on a généralement plusieurs fermentations parallèles avec leurs ferments respectifs, et des animalcules qui paraissent dévorer les petits globules de ces ferments.

L'addition préalable d'un ferment déterminé et pur favorise beaucoup

la production d'une fermentation unique et correspondante sans l'assurer dans tous les cas. On peut comparer ce qui se passe dans les fermentations à ce que nous offre un terrain dans lequel on ne place aucune semence. On le voit bientôt chargé de plantes et d'insectes divers qui se nuisent mutuellement.

La pureté d'un ferment, son homogénéité, son développement libre, à l'aide d'une nourriture très-bien appropriée à sa nature individuelle, constituent une des conditions essentielles des bonnes fermentations. Or, à cet égard, il faut savoir que les circonstances de neutralité, d'alcalinité, d'acidité ou de composition chimique des liquides, ont une grande part dans le développement prédominant de tels ou tels ferments, parce que leur vie ne s'accommode pas au même degré des divers états des milieux. Si l'on fait dissoudre, par exemple, du sucre dans de l'eau de levûre très-limpide sans ajouter de la craie et sans rien semer, on peut être assuré que, le surlendemain, la fermentation sera alcoolique, avec levûre déposée au fond du vase.

Dans des cas très-rares, le ferment développé sera le ferment lactique. Cela tient à ce que, dans ces conditions, la liqueur peut devenir acide, et que l'acidité paraît affaiblir et contrarier le ferment lactique plus que le ferment alcoolique. Si l'on rend, au contraire, le milieu neutre ou un peu alcalin, le ferment lactique aura une grande tendance à se montrer et à se multiplier. Ainsi, lorsqu'on ajoute à de l'eau sucrée et à de la levûre de bière de la magnésie dont la réaction est alcaline, il y a simultanément fermentation alcoolique et fermentation lactique avec précipitation de lactate de magnésie cristallisé; et si l'on étudie le liquide au microscope, on voit une quantité considérable de petits globules de ferment lactique mêlés aux globules de levûre. Ces globules prennent naissance spontanément au sein du liquide albuminoïde fourni par la partie soluble de la levûre considéré comme ferment alcoolique. Un milieu légèrement alcalin convient donc très-bien au développement de la nouvelle levûre; mais il est aussi éminemment favorable aux infusoires, qui, en dévorant les jeunes globules, ou tout au moins en leur enlevant la nourriture, mettent une entrave souvent insurmontable à ce genre de phénomènes.

M. Berthelot n'admet pas que la fermentation lactique soit la conséquence de la vie de la levûre lactique.

« Une telle explication, dit M. Berthelot, tend à assimiler la fermentation lactique à un acte physiologique; mais elle est loin d'être démontrée. Peut-être pourrait-on contester l'opinion qui lui sert de prémisse; car elle suppose préalablement que la levûre lactique est organisée, ce qui ne résulte point d'une manière certaine de son examen microscopique. Sans pousser le doute aussi loin, et même en admettant que la levûre lactique est réellement vivante, rien ne prouve que la fermentation soit sous la dépendance d'un phénomène vital. En effet, on peut envisager l'action de la levûre correspondante d'une manière toute diffé-

rente. En fait, cette levûre se développe en même temps que le ferment, aux dépens des matières azotées, et dans les mêmes conditions ; mais elle peut en être tout à fait distincte. Pour le concevoir, il suffit d'admettre que cet être organisé possède la propriété de sécréter le ferment lactique véritable. Ce dernier n'a pas encore été isolé ; on ignore s'il est soluble ou insoluble, mais, dans l'ordre d'idées dont il s'agit maintenant, il serait comparable à la pepsine et à la diastase. Une fois sécrété, il agirait indépendamment de tout acte physiologique ultérieur, et comme pourrait le faire dans d'autres réactions un acide ou une base organique formée par le même être vivant. On a raisonné jusqu'ici dans l'hypothèse qu'il existe un ferment particulier, présidant d'une manière nécessaire à toutes les formations d'acide lactique ; mais cette opinion ne saurait être établie d'une manière irréfragable. En effet, les conditions si multipliées dans lesquelles les fermentations lactiques peuvent se développer, augmentent le doute sur le caractère véritable des ferments qui les provoquent. On sait que toute matière azotée peut jouer le rôle de ferment lactique ; mais on ignore si, pour produire de tels effets, toute matière azotée doit passer nécessairement par la même structure que la levûre lactique proprement dite, ou bien si elle doit donner naissance au même principe défini qui constituerait le ferment spécifique, d'après les conjectures développées ci-dessus. S'il en était ainsi, on aurait établi un point fondamental, la formation artificielle d'un ferment spécifique, puisque ce principe pourrait être obtenu à volonté par deux voies : par le jeu des organes d'un être vivant et par les transformations artificielles des substances azotées. Enfin, il est nécessaire d'observer que ces dernières sont telles, qu'elles expliquent peut-être dans un grand nombre de cas la fermentation lactique sans recourir à l'hypothèse d'un ou de plusieurs ferments propres, soit naturels, soit artificiels. Il suffirait d'admettre que le mouvement de décomposition des matières azotées se communique aux matières sucrées et donne lieu à leur métamorphose chimique. Aucun phénomène ne se prête mieux à cette interprétation que les fermentations lactique et butyrique.

»En résumé, la discussion montre quelles sont notre ignorance et notre incertitude sur le caractère véritable des fermentations lactiques et sur celui des ferments multiples qui les provoquent. Ces points de doctrine réclament de nouvelles études, et surtout une analyse attentive et comparée de tous les faits et de toutes les conditions essentielles du problème.

» Ce qui rend particulièrement difficile toute explication de la fermentation lactique, ce n'est point seulement l'obscurité qui règne sur la nature des ferments, mais c'est aussi le peu de succès des tentatives destinées à changer les sucres en acide lactique par des méthodes directes et purement chimiques. Cependant il est utile de signaler à cet égard quelques relations qui établissent une filiation très-précise entre les produits de la fermentation lactique. En effet, on sait comment on peut former l'acide

actique avec l'alcool. Il suffit de changer l'alcool en aldéhyde, puis de combiner l'aldéhyde avec l'acide formique naissant :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} - 2H = \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}}.$$

$$\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}} + \underbrace{C^2H^2O^4}_{\text{Acide formique.}} = \underbrace{C^6H^6O^6}_{\text{Ac. lactique.}}.$$

» La dernière métamorphose peut être effectuée de façon à produire avec un poids donné de sucre autant d'acide lactique, par la voie chimique proprement dite, que l'on pourrait en obtenir par une fermentation directe. »

FERMENTATION BUTYRIQUE.

Les substances organiques neutres, telles que l'amidon, la dextrine, les sucres et les gommes, peuvent, sous l'influence des ferments, éprouver une nouvelle modification et produire l'acide volatil qui existe dans le beurre rance. On a donné à cette fermentation le nom de *fermentation butyrique*. (MM. PELOUZE et GELIS.)

La fermentation butyrique est toujours accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique et d'hydrogène ; elle peut être représentée par la formule suivante :

$$\underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Sucre.}} = \underbrace{C^8H^7O^3,HO}_{\text{Acide butyrique.}} + 4CO^2 + 4H.$$

Pour la déterminer, il faut produire d'abord la fermentation lactique ; mais la fermentation lactique n'est ici qu'un phénomène transitoire ; elle ne représente pas l'état définitif des produits. Si l'on maintient les lactates en contact avec les ferments qui en ont déterminé la production, ils se transforment en grande partie en butyrates avec dégagement d'hydrogène et d'acide carbonique. Cette décomposition peut être représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{2(C^6H^6O^6)}_{\text{Acide lactique.}} = \underbrace{C^8H^7O^3,HO}_{\text{Acide butyrique.}} + 4CO^2 + 4H.$$

Pour opérer la fermentation butyrique, on introduit dans un flacon qui peut rester ouvert : 1° une dissolution de sucre de fécule marquant 8° à 10° au pèse-sirop de Baumé ; 2° une quantité de craie égale à la moitié du sucre employé ; on peut opérer à la fois sur 5 ou 6 kilogrammes de sucre ; 3° une quantité de caséum ou de gluten, représentant à l'état sec 8 à 10 pour 100 du poids du sucre employé dans la dissolution. Le caséum peut être employé sous forme de fromage de Brie, de Marolles, de

Géromé, etc. Le sucre se transforme d'abord en une substance visqueuse, puis en acide lactique, et ce n'est qu'en dernier lieu qu'il produit l'acide butyrique. Une fermentation exige six semaines à trois mois pour s'accomplir entièrement. Il reste alors dans la liqueur du butyrate de chaux mêlé à des traces d'acétate et de lactate. On délaye 1 kilogramme de ce mélange dans 3 ou 4 kilogrammes d'eau; on y ajoute 3 ou 400 grammes d'acide chlorhydrique : la liqueur est soumise à la distillation, et l'on recueille environ 1 kilogramme d'un liquide, qui est un mélange d'eau, d'acide butyrique et d'une petite quantité d'acide chlorhydrique et d'acide acétique.

Ce liquide est mis en contact avec du chlorure de calcium, qui détermine la séparation de l'acide butyrique sous la forme d'un liquide fluide qui vient nager à la surface ; on enlève ce liquide avec une pipette ; on le distille de nouveau ; les premières parties distillées sont très-aqueuses ; mais lorsque la température est arrivée à 164°, le liquide qui passe, est de l'acide butyrique presque pur, qui peut être purifié par une dernière distillation. (MM. Pelouze et Gelis.)

L'acide butyrique se produit encore dans des conditions analogues aux dépens des citrates, des mucates, de malates, etc.

La relation précise qui peut exister entre l'acide butyrique et les ferments azotés spéciaux qui provoquent sa formation, et les métamorphoses de ces ferments, sont des questions qui n'ont pas encore été suffisamment déterminées.

Dans tous les cas connus, la formation de l'acide butyrique est accompagnée par celle des divers acides homologues, tels que l'acide acétique, $C^4H^4O^4$, l'acide valérique, $C^{10}H^{10}O^4$; et parfois l'acide propionique, $C^6H^6O^4$. La proportion de ces produits secondaires varie suivant les conditions ; mais on ignore si elle peut être évitée complétement de manière à obtenir uniquement de l'acide butyrique. On ne sait pas davantage si les acides valérique, propionique, acétique, etc., pourraient être obtenus isolément au moyen des sucres, en vertu de fermentations spéciales. En effet, la fermentation butyrique offre presque toujours une complexité singulière. Elle donne naissance à plusieurs corps, produits simultanés de l'action d'une même cause, ou peut-être dérivés coexistants de l'action de plusieurs ferments agissant à la fois. Cette complexité dans les effets est telle, que les phénomènes dont il s'agit, ne peuvent plus être, si ce n'est exceptionnellement, représentés par des équations simples. On n'y réussit pas, même en se bornant à regarder ces équations comme approximatives, ainsi qu'on a pu le faire plus haut pour la fermentation alcoolique produite par la levûre de bière.

Pour achever d'éclaircir l'étude de la fermentation butyrique, on doit se demander, comme on l'a déjà fait pour les autres fermentations, si les produits qu'elle fournit, peuvent être formés par voie chimique, au moyen des mêmes principes fermentescibles. L'expérience répond à cette question et prouve qu'il en est ainsi dans plusieurs circonstances. En effet,

les sucres, et probablement aussi les autres substances aptes à fournir par fermentation les acides $C^{2n}H^{2n}O^4$, sont aptes à produire les mêmes acides, lorsqu'on les traite par la chaux sodée à une haute température. Mais la proportion des acides formés aux dépens des sucres par les méthodes chimiques ordinaires est bien plus faible que celle qui résulte de la fermentation butyrique, et l'on ne pourrait pas produire les mêmes effets en se bornant à recourir aux agents de contact.

Il reste à envisager la fermentation butyrique au point de vue synthétique, c'est-à-dire en tant que propre à transformer les principes organiques en des principes nouveaux, plus compliqués que leurs générateurs. Sous ce rapport, il est utile de signaler les résultats suivants, bien qu'ils soient encore aussi vagues et aussi imparfaits que les faits du même ordre indiqués à l'occasion des fermentations alcooliques.

La formation des acides $C^{2n}H^{2n}O^4$ les moins carburés, aux dépens des sucres, permet d'espérer celle des acides plus compliqués, et même celle des acides gras et proprement dits.

Le changement de l'acide lactique $C^6H^6O^6$ en acide butyrique $C^8H^8O^4$, offre avec plus de certitude encore les caractères d'une métamorphose synthétique. En effet, l'acide lactique a pu être formé au moyen de l'aldéhyde, c'est-à-dire d'un dérivé de l'alcool, $C^4H^6O^2$; on peut donc transformer ce dernier en acide butyrique, $C^8H^8O^4$, par l'intermédiaire d'une fermentation. Quelque légitime que paraisse cette conclusion, il serait cependant utile de la contrôler en transformant en acide butyrique de l'acide lactique obtenu expérimentalement au moyen de l'alcool.

(M. Berthelot.)

Dans ces derniers temps, M. Pasteur a reconnu que la fermentation butyrique était due à des infusoires qui constituent un ferment butyrique propre.

Ce sont de petites baguettes cylindriques, arrondies à leurs extrémités, ordinairement droites, isolées ou réunies par chaînes de deux, de trois, de quatre articles, et quelquefois même davantage. Leur largeur est de $0^{mm},002$ en moyenne. La longueur des articles isolés varie de $0^{mm},002$ jusqu'à $0^{mm},015$ ou $0^{mm},02$. Ces infusoires s'avancent en glissant. Pendant ce mouvement, leur corps reste rigide ou éprouve de légères ondulations. Ils pirouettent, se balancent ou font trembler vivement la partie antérieure et postérieure de leur corps. Les ondulations de leurs mouvements deviennent très-évidentes dès que leur longueur atteint $0^{mm},015$. Souvent ils sont recourbés à l'une de leurs extrémités, quelquefois à toutes deux. Cette particularité est rare au commencement de leur vie. Ils se reproduisent par fissiparité. C'est évidemment à ce mode de génération qu'est due la disposition en chaîne d'articles qu'affecte le corps de quelques-uns. L'article qui en traîne d'autres après lui, s'agite quelquefois vivement pour s'en détacher.

Bien que les corps de ces *Vibrions* aient une apparence cylindrique, on les dirait souvent formés d'une suite de grains ou d'articles très-

courts à peine ébauchés. Ce sont sans nul doute les premiers rudiments de ces premiers animaux.

On peut semer ces infusoires comme on sèmerait de la levûre de bière. Ils se multiplient si le milieu est approprié à leur nourriture ; mais ce qui est bien essentiel à remarquer, on peut les semer dans un liquide ne renfermant que du sucre, de l'ammoniaque et des phosphates, c'est-à-dire des substances cristallisables et pour ainsi dire toutes minérales, et ils se reproduisent corrélativement à la fermentation butyrique qui apparaît d'une manière très-manifeste. Le poids qui s'en forme, est notable, bien que toujours minime, comparé à la quantité totale d'acide butyrique produit, comme cela se passe pour tous les ferments. L'existence d'infusoires possédant le caractère des ferments est déjà un fait très-digne d'attention ; mais une particularité singulière qui l'accompagne, c'est que ces animalcules infusoires vivent et se multiplient à l'infini, sans qu'il soit nécessaire de leur fournir la plus petite quantité d'air ou d'oxygène libre.

Non-seulement ces infusoires vivent sans air, mais l'air les tue. Si l'on fait passer dans la liqueur où ils se multiplient un courant d'acide carbonique pur pendant un temps quelconque, leur vie et leur reproduction n'en sont nullement affectées. Si au contraire, dans des conditions exactement pareilles, on substitue au courant d'acide carbonique un courant d'air atmosphérique, pendant une ou deux heures seulement, tous périssent, et la fermentation butyrique liée à leur existence est aussitôt arrêtée. On arrive donc à cette double proposition :

1° Le ferment butyrique est un infusoire.

2° Cet infusoire vit sans gaz oxygène libre.

C'est le premier exemple de ferments animaux, et aussi d'animaux vivant sans gaz oxygène libre. (M. PASTEUR.)

FERMENTATION VISQUEUSE.

Lorsqu'on met du sucre en contact avec du ferment altéré par l'ébullition, on le transforme en matière mucilagineuse, amorphe, insoluble dans l'alcool, précipitable par le sous-acétate de plomb. Cette substance diffère des gommes en ce qu'elle ne donne pas d'acide mucique quand on la traite par l'acide azotique ; elle est isomérique avec la dextrine $C^{12}H^{10}O^{10}$; le tannin précipite le ferment qui détermine la fermentation visqueuse et s'oppose par conséquent à cette espèce de fermentation.

Les vins blancs peuvent éprouver, dans quelques cas, une sorte de fermentation visqueuse et *se graissent*. Cet accident ne se présente jamais pour les vins rouges qu'on a laissés un certain temps en contact avec une rafle astringente contenant assez de tannin pour précipiter le ferment. M. François a employé avec succès des dissolutions de tannin pour empêcher le graissage des vins blancs. M. Favre a examiné les circonstances qui déterminent la fermentation visqueuse. Il a reconnu que les grains

de céréales contiennent une substance soluble dans l'eau, incoagulable par la chaleur, qui doit être considérée comme un ferment visqueux. L'eau de farine et l'eau de riz transforment en deux jours, d'une manière continue, le sucre en corps visqueux ; cette fermentation s'opère même à l'abri de l'air et ne dégage pas d'hydrogène.

La fermentation visqueuse est parfois accompagnée d'un dégagement de gaz et par la formation d'un principe plus hydrogéné que le glucose ; la mannite, $C^{12}H^{14}O^{12}$. Cette fermentation paraît due à l'action de l'hydrogène naissant sur les sucres ; elle se développe parfois dans les jus d'oignons, de carottes, de betteraves, de céleri, etc., lesquels renferment à la fois des sucres et des matières azotées. Elle précède ou accompagne la fermentation lactique, mais les conditions précises de son accomplissement au moyen des sucres n'ont point été définies jusqu'ici ; M. Berthelot range la fermentation visqueuse dans la classe des *fermentations par déshydratation*, et désigne sous celui de *fermentation mannitique des sucres* la fermentation visqueuse avec production de mannite.

M. Pasteur est parvenu à isoler le ferment végétal produisant la fermentation visqueuse ; ce ferment est constitué par des globules réunis en chapelet. Le diamètre de ces globules varie de $0^{mm},0012$ à $0^{mm},0014$. Lorsqu'on les sème dans un liquide sucré et contenant de l'albumine en dissolution, on obtient toujours la fermentation visqueuse. 100 parties de sucre fournissent approximativement 51,09 de mannite et 45,5 de matière visqueuse, de plus, il se dégage de l'acide carbonique. Ce sont les rapports sensiblement constatés par l'expérience, lorsqu'on opère exclusivement avec le ferment constitué par les petits globules en chapelets. Lorsque les proportions de matière visqueuse sont supérieures à celles de la mannite, on s'aperçoit qu'il y a dans le liquide des globules plus gros et d'une nature différente. Il serait possible que ce second ferment transformât le sucre en matière visqueuse seulement, sans qu'il y eût alors formation de mannite ; mais M. Pasteur n'est pas encore parvenu à isoler ce second ferment.

FERMENTATION DE L'ACIDE TARTRIQUE.

On sait depuis longtemps que le tartrate de chaux brut, encore mêlé à des matières organiques, et abandonné sous l'eau, peut fermenter. M. Nœllner a étudié les produits de cette fermentation et y a reconnu l'existence d'un acide qu'il a cru nouveau, dont M. Nicklès a donné la composition exacte, et que MM. Dumas, Malagutti et Leblanc ont trouvé identique avec l'acide métacétonique que M. Gottlieb avait obtenu en faisant agir la potasse sur le sucre.

M. Pasteur, en étudiant la fermentation du tartrate d'ammoniaque, a constaté des particularités fort curieuses que nous ferons connaître.

Le tartrate d'ammoniaque pur est dissous dans de l'eau distillée, à laquelle on ajoute une matière albuminoïde azotée soluble dans l'eau, l'eau

trait d'un jus de plante, d'une humeur quelconque de l'économie animale ou la partie soluble de la levûre de bière ordinaire. Il suffit que la solution tartrique en renferme 2 à 3 millièmes de son poids total. La liqueur, parfaitement limpide, est placée très-chaude dans un flacon qu'elle remplit jusqu'au col, et lorsque sa température est descendue à 30° environ, on ajoute quelques centimètres cubes du liquide trouble d'une bonne fermentation de tartrate en activité depuis quelques jours, et provoquée, si l'on veut, à la manière ordinaire. La quantité de matière solide qui est semée ainsi, est tout à fait impondérable. Elle a pourtant une très-grande influence. Si les conditions de température et de neutralité ou d'alcalinité légère du milieu sont bien observées, tout le liquide sera troublé en quelques heures et la fermentation s'annoncera dès le lendemain par un dégagement gazeux. Cette fermentation présente quelques caractères spéciaux que nous indiquerons ici.

Le trouble de la liqueur et le dégagement de gaz augmentent peu à peu, et l'on voit un dépôt se former progressivement au fond du vase. Ce dépôt est excessivement minime par rapport au poids du tartrate. Comme dans toutes les fermentations, le dégagement gazeux diminue après avoir atteint un maximum. Il est d'ailleurs très-facile de suivre, par l'examen optique de la liqueur, la transformation graduelle de l'acide tartrique en produits inactifs sur la lumière polarisée. La matière qui se dépose pendant la fermentation, se montre au microscope formée de petites tiges ou de granulations d'un très-petit diamètre, réunies en amas, en lambeaux irréguliers, et comme soudées par une substance glutineuse. Mais un examen plus attentif montre que cette réunion des granules est due probablement à un enchevêtrement de petits filaments constitués par les granulations disposées comme des grains de chapelet. Le diamètre des petites granulations ou globules est sensiblement le même que dans la levûre lactique, et l'aspect général de ces deux productions au microscope offre de grandes analogies. Le dépôt dont il est ici question, lavé à grande eau et placé dans une dissolution de tartrate d'ammoniaque dans l'eau pure, en détermine la fermentation. Après quelques heures de contact, on peut prouver qu'il y a du tartrate transformé, c'est-à-dire que la fermentation est à peu près immédiate.

Nous avons décrit précédemment la constitution singulière de l'acide racémique. On sait qu'il est formé par la combinaison d'une molécule d'acide tartrique droit, qui est l'acide tartrique ordinaire, et d'une molécule d'acide tartrique gauche, qui ne diffèrent entre eux que par l'impossibilité de superposer leurs formes, d'ailleurs identiques, et par le pouvoir rotatoire qui s'exerce à droite dans le premier, à gauche dans le second, exactement de la même quantité en valeur absolue. Il y a, de plus, entre les propriétés chimiques de ces deux acides, une identité telle, qu'il est matériellement impossible de les distinguer, à moins toutefois qu'on ne les mette en présence de substances actives sur la lumière polarisée, car alors toutes leurs propriétés diffèrent essentiellement.

Il y avait donc un intérêt très-grand à rechercher si l'acide racémique éprouverait la même fermentation que l'acide tartrique droit, en d'autres termes, si la levûre que nous avons décrite plus haut, transformerait l'acide tartrique gauche aussi facilement et de la même façon que l'acide tartrique droit. Le racémate d'ammoniaque fut mis en fermentation de la manière indiquée pour le tartrate droit. La fermentation se déclara avec la même facilité, les mêmes caractères et le dépôt de la même levûre. Mais en étudiant la marche du phénomène à l'aide de l'appareil de polarisation, on voit que les choses se passent tout autrement. Après quelques jours de fermentation, le liquide primitivement inactif possède un pouvoir rotatoire lévogyre, sensible, et ce pouvoir augmente progressivement à mesure que la fermentation se continue, de manière à atteindre un maximum. La fermentation est alors suspendue. Il n'y a plus trace d'acide droit dans la liqueur, qui, évaporée et mêlée à son volume d'alcool, donne immédiatement une abondante cristallisation de tartrate gauche d'ammoniaque.

Nous avons donc ici un excellent moyen de préparer l'acide tartrique gauche. Mais tout l'intérêt du fait qui précède, paraît, d'après M. Pasteur, se rattacher au rôle physiologique de la fermentation, qui se présente dans ces expériences comme un phénomène vital. En effet, on voit ici le caractère de dissymétrie moléculaire propre à l'arrangement moléculaire de l'acide tartrique gauche, qui est la cause unique, exclusive, de la non-fermentation de cet acide dans les conditions où l'acide inverse est détruit.

La cause intime de la différence qui existe entre la fermentation des deux acides tartriques, doit, suivant M. Pasteur, être attribuée au pouvoir rotatoire des matières qui entrent dans la constitution de la levûre. On comprend que si la levûre est naturellement constituée par des matières dissymétriques, elle ne s'accommodera pas à un degré égal d'un aliment qui lui-même sera dissymétrique dans le même sens ou en sens inverse, à peu près comme on voit le tartrate droit de quinine différer essentiellement du tartrate gauche de cette base qui est active, tandis que les tartrates droit et gauche de potasse ou de toute autre base inactive sont chimiquement identiques.

FERMENTATIONS DES CORPS GRAS NEUTRES.

Les fermentations des corps gras neutres viennent se placer dans le groupe que M. Berthelot a désigné sous le nom de *fermentation par dédoublement*.

Le dédoublement des corps gras neutres produit sous l'influence du suc pancréatique a été spécialement étudié.

En mélangeant le suc pancréatique avec un corps gras neutre naturel, tel que la butyrine, l'oléine, la stéarine, etc., on voit d'abord celui-ci entrer en émulsion. Si l'on maintient le mélange à une température com-

prise entre 30° à 40°, le corps gras neutre s'acidifie peu à peu et se résout lentement, dans l'espace d'un ou deux jours, en acide gras libre et en glycérine. La butyrine fournit ainsi de l'acide butyrique; la stéarine et l'oléine fournissent des acides stéarique et oléique. Les corps gras neutres, formés par les acides volatils, par l'acide butyrique notamment, s'acidifient plus aisément que les autres :

$$\underset{\text{Monobutyrine.}}{C^{14}H^{14}O^8} + 2HO = \underset{\text{Acide butyrique.}}{C^8H^8O^4} + \underset{\text{Glycérine.}}{C^6H^8O^6}.$$

Peut-être ces phénomènes jouent-ils un certain rôle dans la digestion.

(M. Cl. Bernard.)

Non-seulement les corps gras naturels se dédoublent sous l'influence du suc pancréatique, mais il en est de même des corps gras artificiels, de la monobutyrine en particulier.

L'activité du suc pancréatique réside dans un ferment spécifique, la *pancréatine*.

Pour isoler ce ferment, il suffit de précipiter le suc pancréatique par l'alcool : le précipité renferme la pancréatine. Cette substance peut être redissoute, précipitée de nouveau, et purifiée ainsi de façon à acquérir quelques-uns des caractères d'un principe immédiat proprement dit. C'est une matière azotée, analogue à l'albumine soluble dans l'eau et coagulable par la chaleur. La coagulation lui enlève son activité, et celle-ci disparaît également avec une grande facilité sous l'influence d'un commencement d'altération spontanée. Il est essentiel de remarquer que la pancréatine ne présente aucune structure organisée, puisqu'elle agit à l'état de dissolution et qu'elle peut être rendue tour à tour soluble et insoluble sans perdre son activité.

Si l'on étudie de plus près sa manière d'agir, on reconnaît qu'il faut un poids défini de pancréatine pour déterminer le dédoublement d'une quantité déterminée de corps gras neutre. De plus, l'activité de la pancréatine s'épuise par le seul fait de son exercice. Mais on n'a encore observé avec précision, ni la relation entre le poids de la pancréatine et celui du corps gras neutre qu'elle peut dédoubler, ni les transformations chimiques qu'elle éprouve en exerçant son action.

Un ferment analogue ou identique avec la pancréatine paraît exister dans les graines oléagineuses. Pour constater ce fait, il suffit de broyer ces graines de façon à mettre en rapport le corps gras et le ferment, jusque-là contenus dans des cellules distinctes. On abandonne la masse à elle-même sous l'influence d'une douce chaleur; il s'y établit bientôt une fermentation qui dédouble les huiles neutres contenues dans ces graines en acides gras et en glycérine.

Ces effets sont analogues à ceux que produit la pancréatine ; mais le ferment, renfermé dans les semences oléagineuses, n'a pas encore été isolé et étudié d'une manière spéciale.

D'autres matières azotées peuvent également effectuer le dédoublement des corps gras. Quoique leur action soit moins énergique que celle des ferments précédents, elle est cependant caractérisée par le dédoublement de l'huile de palme, par le ranciment des graisses et par celui du beurre. Ce dernier est dû particulièrement au dégagement d'acide butyrique, plus odorant que la butyrine primitive. Dans tous les cas, les effets produits sont accélérés par la présence de petites quantités de matières azotées, agissant avec le concours de l'eau nécessaire à la réaction.

On peut signaler encore au même point de vue la fermentation du gras de cadavre, dernier résidu que fournissent les débris animaux, toutes les fois qu'ils sont placés dans certaines conditions. Cette substance est constituée surtout par des acides gras libres, et paraît tirer son origine d'un dédoublement des corps gras neutres primitivement contenus dans l'économie. Certains produits de ce dédoublement subsistent plus longtemps que les autres matières animales, en raison de la résistance marquée des acides gras à toute décomposition ultérieure.

Le rôle du ferment dans tous ces phénomènes est plus obscur que dans les premiers, car on ne sait ni quelles transformations il éprouve, ni s'il passe nécessairement, en devenant actif, par un état comparable à celui de la pancréatine. (M. BERTHELOT.)

FERMENTATION DES ÉTHERS.

Jusqu'à présent l'éther acétique a seul été soumis à l'action d'un ferment, le suc pancréatique, qui lui fait éprouver un commencement de dédoublement. Il est probable que tous les éthers composés pourront éprouver la même réaction. On doit peut-être attribuer à une cause du même ordre la destruction des odeurs propres des plantes sous l'influence de la fermentation, toutes les fois que ces odeurs sont dues à l'existence d'un éther composé. (M. BERTHELOT.)

FERMENTATION AMYGDALIQUE.

Les amandes amères ne renferment point l'essence d'amandes amères à l'état de liberté, mais elles renferment un principe particulier, l'*amygdaline*, cristallisable, inodore, sans action sur l'économie, qui peut être extrait au moyen de l'alcool.

Lorsqu'on traite par l'eau les amandes amères après avoir séparé l'amygdaline, on n'observe rien de spécial. Elles n'acquièrent ni odeur nouvelle, ni propriétés vénéneuses. Mais quand on les broie avec de l'eau, à l'état brut et sans extraire l'amygdaline, le mélange devient très-odorant; il s'y développe de l'essence d'amandes amères, du glucose et de l'acide cyanhydrique, tandis que l'amygdaline disparaît. Cette réaction provient du

dédoublement de l'amygdaline, qui fixe en même temps les éléments de l'eau, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{40}H^{27}AzO^{22}}_{\text{Amygdaline.}} + 4HO = \underbrace{C^{14}H^{6}O^{2}}_{\text{Essence d'amandes amères.}} + \underbrace{C^{2}AzH}_{\text{Acide cyanhydrique.}} + \underbrace{2C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}.$$

Ce dédoublement est produit sous l'influence d'un ferment particulier, auquel on a donné le nom d'*émulsine*. Il est facile, du reste, de démontrer cette réaction en faisant agir directement l'émulsine sur l'amygdaline.

(Robiquet et M. Boutron.)

FERMENTATION DE LA SALICINE.

La salicine peut, au contact de l'eau et de l'émulsine, se dédoubler en saligénine et en glucose après s'être assimilé les éléments de l'eau :

$$\underbrace{C^{26}H^{18}O^{14}}_{\text{Salicine.}} + 2HO = \underbrace{C^{14}H^{8}O^{4}}_{\text{Saligénine.}} + \underbrace{C^{12}H^{12}O^{12}}_{\text{Glucose.}}.$$

L'albumine a la propriété de produire le même dédoublement, mais avec beaucoup plus de lenteur et d'irrégularité.

Les dérivés chlorés de la salicine se comportent comme la salicine, sous l'influence des matières albuminoïdes, et donnent du glucose et des dérivés chlorés de la saligénine. (M. Piria.)

FERMENTATION DES GLUCOSIDES.

Un grand nombre de principes naturels, et particulièrement ceux que nous avons désignés sous le nom de *glucosides*, se comportent comme l'amygdaline et la salicine. Au contact de l'émulsine, ils se dédoublent en principes nouveaux, parmi lesquels on rencontre en général le glucose ordinaire ou quelque sucre analogue.

Ainsi l'arbutine se dédouble, sous l'influence de l'émulsine, en hydroquinon et en glucose. La cyclamine se dédouble sous l'influence du même ferment en cyclamirétine et en glucose. Nous pourrions en citer encore de nombreux exemples.

La *fermentation tannique* est un phénomène du même ordre.

En faisant l'histoire de l'acide tannique, nous avons parlé de la fermentation tannique, qui est la transformation de l'acide tannique en acide gallique.

FERMENTATION SINAPISIQUE.

Comme l'essence d'amandes amères, l'huile volatile de moutarde ne préexiste pas dans la graine de moutarde, mais elle prend naissance dès

qu'on humecte celle-ci. Elle résulte de la réaction qu'un ferment analogue à l'émulsine, la *myrosine*, exerce sur l'*acide myronique*. Cet acide est contenu dans la moutarde noire, à l'état de *myronate de potasse*.

La myrosine est contenue dans la moutarde noire et blanche et dans les graines des plantes suivantes : *Raphanus sativus, Brassica napus, B. oleracea* et *B. campestris, Erysimum alliaria, Cheiranthus Cheiri, Draba verna, Cardamine pratensis* et *C. amara, Thlaspi arvense*.

On extrait la myrosine de la moutarde blanche en traitant celle-ci par l'eau froide, filtrant l'extrait et évaporant à une température qui ne dépasse pas 40°. Quand le produit a acquis la consistance d'un sirop, on y ajoute de l'alcool avec précaution ; le coagulum de myrosine qui se sépare alors, se dissout entièrement dans l'eau.

La myrosine ressemble aux autres substances albuminoïdes ; ses cendres renferment du sulfate de chaux.

La myrosine se coagule par la chaleur, l'alcool et les acides ; dans cet état, elle n'agit pas sur les myronates, mais elle redevient active après un contact de vingt-quatre à quarante-huit heures avec l'eau.

Lorsqu'on mélange une dissolution de myrosine avec un myronate, il se développe, au bout de cinq minutes, une odeur assez faible d'essence de moutarde ; au bout d'un certain temps, la liqueur se trouble et l'odeur se développe fortement. Si l'on soumet le liquide à la distillation, on obtient de l'essence de moutarde.

La matière qui trouble la liqueur après la réaction de la myrosine, est recueillie sur un filtre et examinée au microscope : elle se présente sous la forme d'une masse légère, composée de petits globules, qui n'ont plus d'action sur les myronates et qui offrent une grande ressemblance avec ceux de la levûre.

La myrosine, au contact de l'amygdaline, ne forme pas d'acide cyanhydrique.

La graine de moutarde blanche ne donne pas d'essence, mais un principe âcre qui se forme sous l'influence de l'eau, de la myrosine et d'un principe cristallisable, soluble dans l'alcool, la *sinapisine*.

(MM. Boutron et Fremy.)

FERMENTATION PECTIQUE.

Nous rappellerons seulement ici la fermentation pectique que nous avons étudiée avec détail en examinant les propriétés de l'acide pectique et de ses dérivés. On sait que cette modification est produite par l'action d'un ferment particulier, la *pectose* sur les *corps pectosiques*.

(M. Fremy.)

FERMENTATION DES AMIDES.

Les amides peuvent, sous l'influence des ferments azotés, fixer les élé-

ments de l'eau, et se dédoubler, avec production d'ammoniaque et d'un principe organique corrélatif.

C'est ainsi que l'urée, en présence de certains ferments azotés qui se trouvent dans l'urine, fixe les éléments de l'eau et se métamorphose en carbonate d'ammoniaque.

$$C^2H^4Az^2O^2 + 2H^2O^2 = C^2O^4, 2AzH^3, 2HO.$$

Les ferments qui produisent ce changement, se déposent à l'état insoluble au fond des vases où l'on opère. Diverses observations tendent à prouver qu'ils résident parfois dans les tissus d'êtres organisés microscopiques.

La même urée, mélangée avec du sucre et de la levûre de bière, peut aussi se transformer en carbonate d'ammoniaque.

L'acide hippurique, contenu dans l'urine des herbivores, se dédouble aussi spontanément, sous l'influence des ferments azotés naturels, et reproduit de l'acide benzoïque :

$$\underbrace{C^{18}H^9AzO^6}_{\text{Acide hippurique.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Ac. benzoïque.}} + \underbrace{C^4H^5AzO^4}_{\text{Glycolamine.}}.$$

L'allantoïne, autre principe naturel, se décompose également sous l'influence de la levûre de bière avec régénération d'ammoniaque.

Des effets analogues pourront sans doute être observés sur une multitude d'amides naturelles. (M. Berthelot.)

Nous venons d'analyser les principaux travaux qui ont été publiés sur les fermentations. On voit que cette question, qui est une des plus importantes de la chimie organique, est aujourd'hui bien élucidée. En effet, les principaux ferments ont été isolés ; on connaît l'action qu'ils exercent sur les corps fermentescibles : on sait dans quelles conditions ils agissent et comment ils se développent.

Les ferments sont des corps azotés, non cristallisables, albumineux, qui s'altèrent avec facilité : ils peuvent être solubles ou insolubles dans l'eau.

Doit-on les considérer comme des corps réellement organisés, ou comme des principes immédiats sécrétés par des tissus organisés ? Leur action sur les corps fermentescibles dépend-elle de leur organisation, ou peut-elle se déterminer en dehors de toute organisation ?

Ces questions sont difficiles à résoudre dans l'état actuel de la science.

Il est impossible d'admettre une organisation pour les ferments qui sont solubles dans l'eau, comme la diastase, la synaptase, la pepsine, la pectase, etc. ; ces corps se trouvent dans le même état que l'albumine,

qui tient évidemment le milieu entre les principes immédiats et les corps organisés, et dont on ne peut éliminer les substances minérales sans en altérer profondément la nature et les propriétés.

Il existe sans doute des fermentations qui sont produites par des corps organisés, tels que la levûre de bière et le ferment lactique ; mais on peut se demander si, dans ce cas, la fermentation est un phénomène corrélatif de l'organisation du ferment, et si les réactions qui caractérisent par exemple la fermentation alcoolique, sont la conséquence de l'organisation de la levûre et se trouvent en rapport avec elle.

En un mot, la production de l'alcool et de l'acide carbonique dans la fermentation alcoolique est-elle une conséquence de la vie de la levûre, comme l'acide carbonique est la conséquence de la respiration des animaux ?

Nous ne le pensons pas : nous croyons que la levûre, qui présente de si grandes ressemblances avec certaines cellules végétales, sécrète l'agent de la fermentation alcoolique, comme les cellules des amandes sécrètent le ferment de l'amygdaline, qui est la synaptase.

Nous pensons que cette sécrétion du principe actif de la levûre de bière ne peut se produire que pendant la vie de la levûre ; mais nous croyons aussi que, lorsque cet agent a été sécrété, il peut alors produire sur le sucre un phénomène de fermentation qui devient indépendant de l'organisation de la levûre. C'est ainsi que nous comprenons que l'eau puisse enlever à certaines cellules végétales et à la levûre de bière des agents de fermentation qui ont été produits par des tissus organisés, mais qui ne présentent plus eux-mêmes d'apparence d'organisation, et dont l'action, comme ferments, ne dépend plus du phénomène de l'organisation. (M. Fremy.)

ALCOOLS.

GÉNÉRALITÉS SUR LES ALCOOLS.

ALCOOLS MONOATOMIQUES.

La substance liquide, inflammable et volatile, qui constitue avec l'acide carbonique un des principaux produits de la fermentation du sucre, est connue depuis longtemps sous le nom d'*alcool*. Ce nom a d'abord été appliqué exclusivement à cette seule substance; mais les progrès récents de la chimie organique ayant fait connaître un certain nombre de corps composés qui, par leur composition et leurs propriétés générales, présentent la plus grande analogie avec l'alcool, ce mot est devenu générique, et on l'emploie pour désigner un certain nombre de corps qui ont entre eux, et avec l'alcool proprement dit, de nombreux rapports.

Ainsi, M. Ph. Taylor a trouvé, en 1812, parmi les produits de la distillation du bois, un liquide volatil particulier, l'*esprit de bois*. MM. Dumas et Péligot, soumettant plus tard cette substance à un examen complet, ont fait connaître sa véritable nature et sa grande analogie de propriétés avec l'alcool, et ont démontré que ces deux substances devaient être réunies dans un même groupe. Aussi l'esprit de bois est-il généralement désigné sous le nom d'*alcool méthylique*.

Le liquide connu sous le nom d'*huile de pomme de terre*, qui existe dans les eaux-de-vie de marc, présente aussi toutes les propriétés chimiques d'un alcool. M. Cahours, qui a constaté la véritable nature de l'huile de pomme de terre, lui a donné pour cette raison le nom d'*alcool amylique*.

D'autres alcools sont venus se ranger plus tard à côté des précédents, de manière à former la série suivante :

1°	L'esprit de bois, ou alcool méthylique	$C^2H^4O^2$.
2°	L'alcool ordinaire, ou alcool vinique	$C^4H^6O^2$.
3°	L'alcool propylique	$C^6H^8O^2$.
4°	L'alcool butylique	$C^8H^{10}O^2$.
5°	L'huile de pomme de terre, ou alcool amylique	$C^{10}H^{12}O^2$.
6°	L'alcool caproïque	$C^{12}H^{14}O^2$.
7°	L'alcool caprylique	$C^{16}H^{18}O^2$.
8°	L'éthal, alcool éthalique ou cétylique	$C^{32}H^{34}O^2$.
9°	L'alcool cérylique	$C^{54}H^{54}O^2$.
10°	Alcool mélissique	$C^{60}H^{62}O^2$.

Tous ces alcools sont homologues et peuvent être représentés par la formule générale $C^{2n}H^{2n+2}O^2$.

Dans ces derniers temps, on a reconnu que certains corps présentent bien l'analogie la plus frappante avec les alcools déjà connus, mais que leur composition ne permet pas de les classer parmi les alcools représentés par la formule $C^{2n}H^{2n+2}O^2$.

Ces corps, qui sont de véritables alcools, peuvent être réunis en différents groupes suivant leur composition, ainsi qu'on peut le voir par le tableau suivant :

Premier groupe. $C^{2n}H^{2n}O^2$.

Alcool allylique	$C^6H^6O^2$.
Alcool menthique	$C^{20}H^{20}O^2$.

Deuxième groupe. $C^{2n}H^{2n-2}O^2$.

Alcool camphorique	$C^{20}H^{18}O^2$.

Troisième groupe. $C^{2n}H^{2n-6}O^2$.

Alcool benzoïque	$C^{14}H^8O^2$.
Alcool cuminique	$C^{20}H^{14}O^2$.

Quatrième groupe. $C^{2n}H^{2n-8}O^2$.

Alcool cinnamique	$C^{18}H^{10}O^2$.
Alcool cholestérique	$C^{52}H^{44}O^2$.

Ces alcools, qui ont été désignés sous les noms d'*alcools monoatomiques*, pour les distinguer des *alcools polyatomiques* dont nous donnerons plus loin les caractères, se reconnaissent aux caractères suivants :

Un alcool soumis à l'influence d'un corps oxydant perd 2 équivalents d'hydrogène qui sont remplacés par 2 équivalents d'oxygène, et produit un acide monobasique. Exemples :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + O^4 = 2HO + \underbrace{C^4H^3O^3,HO.}_{\text{Acide acétique.}}$$

$$\underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Esprit de bois.}} + O^4 = 2HO + \underbrace{C^2HO^3,HO.}_{\text{Acide formique.}}$$

$$\underbrace{C^{10}H^{12}O^2}_{\text{Huile de pomme de terre.}} + O^4 = 2HO + \underbrace{C^{10}H^9O^3,HO.}_{\text{Acide valérianique.}}$$

$$\underbrace{C^{32}H^{34}O^2}_{\text{Éthal.}} + O^4 = 2HO + \underbrace{C^{32}H^{31}O^3,HO.}_{\text{Acide éthalique.}}$$

Un alcool peut encore, par l'action des corps oxydants, perdre 2 équi-

valents d'hydrogène, et donner naissance à un *aldéhyde* (alcool déshydrogéné) :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + O^2 = 2HO + \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}}.$$

L'aldéhyde est un corps intermédiaire entre l'alcool et les acides dont nous venons d'indiquer le mode de production.

Les alcools soumis à l'influence de corps avides d'eau, tels que l'acide sulfurique, le chlorure de zinc, l'acide phosphorique anhydre, ont une grande tendance à perdre 2 équivalents d'eau et à se transformer en carbures d'hydrogène :

$$C^4H^6O^2 = 2HO + \underbrace{C^4H^4}_{\substack{\text{Hydrogène bicarb.}\\ \text{ou éthérène.}}}.$$

$$C^2H^4O^2 = 2HO + \underbrace{C^2H^2}_{\text{Méthylène.}}.$$

$$C^{10}H^{12}O^2 = 2HO + \underbrace{C^{10}H^{10}}_{\text{Amylène.}}.$$

$$C^{32}H^{34}O^2 = 2HO + \underbrace{C^{32}H^{32}}_{\text{Cétène.}}.$$

Les alcools, sous l'influence des corps déshydratants, peuvent encore se dédoubler en 1 équivalent d'eau et en 1 équivalent d'éther. C'est ainsi qu'on obtient avec l'alcool vinique, l'éther vinique C^4H^5O ; avec l'alcool méthylique, l'éther méthylique C^2H^3O, etc.

Le chlore, en agissant sur un alcool, tend d'abord à le déshydrogéner partiellement en le transformant en un aldéhyde correspondant :

$$C^4H^6O^2 + Cl^2 = 2HCl + \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}}.$$

Sous l'influence d'un excès de chlore, cet aldéhyde fournit des composés chlorés qui dérivent de l'aldéhyde par des phénomènes de substitution régulière.

De tous les réactifs que l'on emploie pour caractériser les alcools, il n'en est pas qui donnent des produits plus nets que les acides : nous choisirons, comme exemple, l'action des acides sur l'alcool ordinaire ; ce que nous dirons pour ce corps s'appliquera aux autres alcools.

1° Lorsque l'alcool $C^4H^6O^2$ est soumis à l'action d'un acide ayant une grande affinité pour l'eau, comme l'acide sulfurique, il peut, suivant la proportion d'acide employé, se former de l'hydrogène bicarboné C^4H^4, ou bien de l'éther C^4H^5O.

2° Les hydracides, en réagissant sur l'alcool, produisent des *éthers* qui

correspondent à l'éther vinique, et dans lesquels l'équivalent d'oxygène se trouve remplacé par 1 équivalent de métalloïde; on obtient ainsi :

C^4H^5Cl.
C^4H^5Br.
C^4H^5I.
C^4H^5S.

3° L'alcool, distillé avec des oxacides, ou des acides organiques, donne naissance à des *éthers composés* qui sont formés d'une manière générale par la combinaison de l'éther C^4H^5O avec l'acide employé. Ainsi : l'acide sulfurique et l'alcool produisent l'éther sulfurique C^4H^5O,SO^3; l'acide azotique donne avec l'alcool, l'éther azotique C^4H^5O,AzO^5; l'acide oxalique et l'alcool produisent l'éther oxalique C^4H^5O,C^2O^3. On peut comparer cette classe d'éthers composés à des sels dans lesquels l'éther joue le rôle de base.

4° Les acides énergiques se combinent encore avec l'alcool en produisant des *acides viniques*, que l'on doit considérer comme des éthers acides, et qui sont formés par la combinaison de 1 équivalent d'éther C^4H^5O avec 2 équivalents de l'acide employé. L'alcool et l'acide sulfurique produisent l'acide sulfovinique, qui a pour formule $C^4H^5O,(SO^3)^2,HO$.

ALCOOLS POLYATOMIQUES.

On sait que les travaux mémorables de M. Chevreul ont établi une analogie évidente entre les corps gras neutres et les éthers composés, et par suite entre la glycérine et l'alcool : cette analogie s'est révélée d'abord par les phénomènes de la saponification, tout à fait comparables aux dédoublements des éthers composés par les conditions qui les provoquent et les accompagnent, et par la nature des produits formés. Parmi les preuves les plus concluantes qu'on puisse citer à cet égard, nous rappellerons ici le fait si bien établi par M. Chevreul de l'absorption de l'eau par les corps gras neutres, dans les procédés de la saponification, fait qui s'est vérifié plus tard pour les éthers composés. MM. Dumas et Boullay ont démontré, en effet, que la combinaison des acides avec l'alcool était toujours accompagnée de la formation et de l'élimination d'une certaine quantité d'eau, et que, réciproquement, les éthers composés, pour se dédoubler en acides et en alcools, avaient besoin d'absorber les éléments de l'eau, réactions fondamentales qui, pour la première fois, dans ce travail vraiment classique, ont été exprimées par des formules atomiques.

En interprétant les résultats obtenus par MM. Chevreul et Lecanu dans la saponification de la stéarine, Gmelin a été amené à conclure que 1 équivalent de cette substance renfermait pour 1 équivalent de glycérine 2 équivalents d'acide stéarique (considéré comme bibasique), moins

les éléments de 8 équivalents d'eau, et que, en général, les corps gras neutres représentaient des combinaisons conjuguées de 1 atome de glycérine avec 2 atomes d'un acide bibasique, ou 4 atomes d'un acide monobasique moins 8 atomes d'eau. Plus tard, M. Duffy a montré que la quantité de stéarine qui, en se saponifiant, forme 1 équivalent d'acide stéarique, ne perd que 2 équivalents de carbone pour former de la glycérine. On pouvait en conclure que la quantité de stéarine qui fournit par la saponification 3 équivalents d'acide stéarique, perd en même temps 6 équivalents de carbone pour former de la glycérine, et que, par conséquent, 1 équivalent de stéarine donne en se saponifiant 3 équivalents d'acide stéarique pour 1 équivalent de glycérine. Mais M. Duffy n'a pas tiré de ses expériences cette conclusion importante. Ce chimiste appelait 1 équivalent de stéarine la quantité de ce corps qui donne par la saponification 1 équivalent d'acide stéarique, et il était réservé à M. Berthelot de montrer que le véritable équivalent de la stéarine est la quantité de ce corps qui, en se saponifiant, se dédouble en 3 équivalents d'acide stéarique et en 1 équivalent de glycérine. Par de nombreuses expériences synthétiques, M. Berthelot a prouvé que, pour se saturer complétement, la glycérine se combine avec 3 équivalents d'un acide monobasique en donnant lieu à l'élimination de 6 équivalents d'eau.

La glycérine présente vis-à-vis de l'alcool précisément les mêmes relations que l'acide azotique vis-à-vis de l'acide phosphorique. L'acide azotique ne forme avec les bases qu'une seule série de sels neutres, les azotates monobasiques, tandis que l'acide phosphorique produit avec les bases trois séries distinctes de sels neutres : les métaphosphates monobasiques, les pyrophosphates bibasiques et les phosphates ordinaires tribasiques.

De même l'alcool ne produit avec les acides qu'une seule série de combinaisons neutres, les éthers formés par l'union de 1 équivalent d'alcool et de 1 équivalent d'acide avec élimination de 2 équivalents d'eau, tandis que la glycérine forme avec les acides trois séries distinctes de combinaisons neutres.

Parmi ces composés, les uns résultent de l'union de 1 équivalent de glycérine et de 1 seul équivalent d'acide, avec élimination de 2 équivalents d'eau : ils répondent aux métaphosphates; d'autres résultent de l'union de 2 équivalents d'acide et d'un seul équivalent de glycérine, avec élimination d'eau : ils répondent aux pyrophosphates; les derniers, enfin, identiques avec les corps gras naturels, résultent de l'union de 1 équivalent de glycérine et de 3 équivalents d'acide, avec séparation de 6 équivalents d'eau : ils correspondent aux phosphates ordinaires.

Dans les derniers composés glycériques, la proportion d'oxygène est telle que, si on voulait les regarder comme formés par l'union d'un acide anhydre avec la glycérine anhydre, l'oxygène de l'acide serait à l'oxygène de la base dans le même rapport que dans les sels neutres, relation digne

d'être remarquée, bien qu'elle ne présente pas le même caractère de généralité dans l'étude des composés analogues aux corps gras neutres que dans l'étude des sels proprement dits.

En résumé, la glycérine est un *alcool triatomique*.

Les théories que nous venons d'exposer permettent de représenter, à l'aide de formules simples, l'histoire chimique des corps gras neutres; c'est à elles que l'on a eu recours pour expliquer et prévoir divers phénomènes relatifs à la constitution de ces mêmes corps gras. Il suffit d'appliquer à la glycérine, envisagée comme un alcool triatomique, les diverses réactions qu'éprouve l'alcool ordinaire, non-seulement de la part des acides, mais encore de la part des agents d'oxydation, de chloruration, de réduction, etc., pour en déduire par une généralisation probable et régulière la formation d'une multitude de composés, les uns nouveaux, les autres déjà connus, mais qui n'ont pas encore été rapprochés de la glycérine. Enfin, ces considérations ont permis de calculer approximativement certaines propriétés physiques des corps gras neutres naturels et artificiels, telles que leur densité et leur point d'ébullition.

Ces mêmes opinions ont été confirmées par l'application inattendue qui en a été faite à diverses substances analogues à la glycérine, telles que la mannite, la dulcite, plusieurs matières sucrées du même ordre et le glucose lui-même.

Tous ces corps peuvent jouer le rôle de la glycérine, s'unir aux acides suivant les mêmes rapports et produire des composés neutres analogues aux corps gras. La mannite, la dulcite, la quercite, la pinite, l'érythrite, le glucose, etc., sont donc, au même titre que la glycérine, des *alcools polyatomiques*.

M. Wurtz, s'appuyant, d'une part, sur ce que, pour se saturer complétement, la glycérine se combine avec 3 équivalents d'un acide monobasique en donnant lieu à l'élimination de 6 équivalents d'eau ; et, d'autre part, sur ce que les alcools ordinaires, pour s'éthérifier, se combinent avec un seul équivalent d'un acide monobasique en donnant lieu à l'élimination de 2 équivalents d'eau, a pensé qu'il devait exister, entre les alcools triatomiques comme la glycérine et les alcools ordinaires, des alcools particuliers qui, pour s'éthérifier complétement, se combineraient avec 2 équivalents d'un acide monobasique en donnant lieu à l'élimination de 4 molécules d'eau.

L'expérience est venue confirmer ces prévisions.

On a réussi à former une série de composés intermédiaires entre les alcools proprement dits et la glycérine, et dont les combinaisons marquent, pour ainsi dire, le passage entre les corps gras neutres et les éthers composés. Ces substances ont été nommées *glycols* ou *alcools diatomiques* : glycols, pour marquer la double analogie qui les relie à la glycérine d'une part, à l'alcool de l'autre ; alcools diatomiques, pour exprimer ce qu'il y a de plus fondamental dans leurs propriétés,

c'est-à-dire une capacité de saturation double de celle de l'alcool ordinaire.

Les principaux glycols obtenus jusqu'ici sont :

Le glycol ordinaire	$C^4H^6O^4$.
Le glycol propylique	$C^6H^8O^4$.
Le glycol butylique	$C^8H^{10}O^4$.
Le glycol amylique	$C^{10}H^{12}O^4$.

Parmi les glycols ou alcools diatomiques viennent se ranger également le *benzoglycol* et le *glycide*, qui n'ont pas été isolés et ne sont connus que par leurs dérivés.

L'alcool anisique paraît être aussi un alcool diatomique.

Si l'on considère d'une manière générale les propriétés des glycols, et en général des alcools polyatomiques, on est frappé de l'analogie qu'elles présentent avec celles des alcools.

Les réactions les plus significatives sont :

1° L'action du noir de platine sur les glycols qui absorbent énergiquement l'oxygène de l'air dans ces conditions, en s'acidifiant comme le font les acides ordinaires.

En s'oxydant à l'air sous l'influence du noir de platine, le glycol se transforme en acide glycolique, le propylglycol en acide lactique. Les acides appartenant à la série de l'acide glycolique sont donc aux glycols ce que les acides gras volatils sont aux alcools monoatomiques. On a en effet :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + O^4 = \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} + H^2O^2.$$

$$\underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol.}} + O^4 = \underbrace{C^4H^4O^6}_{\text{Acide glycolique.}} + H^2O^2.$$

Nous rappellerons que la mannite se transforme aussi sous l'influence du noir de platine en *acide mannitique*, et nous verrons plus loin que la glycérine s'acidifie par l'action de l'acide azotique, et donne ainsi naissance à de l'*acide glycérique*.

2° La décomposition du glycol par l'hydrate de potasse : elle donne naissance à de l'acide oxalique, et il se dégage de l'hydrogène pur, comme on le remarque avec les alcools dans les mêmes circonstances.

3° L'action du sodium sur le glycol, qui se transforme en glycol sodé avec dégagement d'hydrogène, comme l'alcool se transforme en alcool sodé avec dégagement d'hydrogène.

4° La formation et l'existence de composés qui se rattachent aux glycols et qui correspondent évidemment aux éthers simples et aux éthers composés des alcools.

En perdant une molécule d'eau sous l'influence du chlorure de zinc, les glycols donnent, entre autres produits, des aldéhydes.

En traitant le glycol par l'acide chlorhydrique, on le déshydrate, et l'on substitue à l'eau qu'il perd, de l'acide chlorhydrique. La potasse ne fait qu'enlever de l'acide chlorhydrique :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Glycol.}} + HCl = \underbrace{C^4H^4O^2,HCl}_{\text{Glycol monochlorhydrique.}} + HO.$$

$$\underbrace{C^4H^4O^2,HCl}_{\text{Glycol monochlorhydrique.}} + KO,HO = \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Oxyde d'éthylène.}} + ClK + 2(HO).$$

L'action du perchlorure de phosphore sur l'alcool donne naissance à de l'éther chlorhydrique. La même réaction transforme le glycol en chlorure d'éthylène ou liqueur des Hollandais : la liqueur des Hollandais est un éther chlorhydrique du glycol ; ses homologues sont des éthers chlorhydriques des glycols correspondants.

On considère l'éther chlorhydrique comme le chlorure d'éthyle : la liqueur des Hollandais est le bichlorure d'éthylène. Si l'éthyle qui se combine avec 1 équivalent de chlore remplace 1 équivalent d'hydrogène, l'éthylène qui se combine avec 2 équivalents de chlore peut remplacer 2 équivalents d'hydrogène. L'éthylène est un *radical diatomique*, la liqueur des Hollandais est un *chlorure diatomique*.

SYNTHÈSE DES ALCOOLS.

SYNTHÈSE DES ALCOOLS MONOATOMIQUES.

Les différents alcools ont d'abord été obtenus par des méthodes tout à fait différentes.

Ainsi, l'alcool méthylique a été trouvé dans les matières provenant de la distillation du bois ; l'alcool vinique est le produit principal de la fermentation vinique ; les alcools amylique, butyrique, propylique, sont les produits accidentels de la même fermentation. L'alcool caprylique est obtenu en distillant l'huile de ricin en présence des alcalis, etc.

Dans ces derniers temps, M. Berthelot est parvenu à reproduire la plupart des alcools par la synthèse en employant des méthodes générales.

La synthèse des alcools monoatomiques de la formule $C^{2n}H^{2n+2}O^2$ peut être effectuée au moyen des carbures d'hydrogène par l'un des trois procédés suivants :

1° L'hydrogène carboné peut être uni aux éléments de l'eau en passant par l'intermédiaire d'une combinaison sulfurique. C'est ainsi qu'on réalise la synthèse de l'alcool ordinaire, $C^4H^6O^2$, au moyen du gaz oléfiant, C^4H^4, et celle de l'alcool propylique, $C^6H^8O^2$, au moyen du propylène, C^6H^6.

2° On peut encore unir un carbure d'hydrogène avec un hydracide, et remplacer ensuite l'hydracide par les éléments de l'eau :

$$C^{2n}H^{2n} + HBr = C^{2n}H^{2n+1}Br.$$
$$C^{2n}H^{2n+1}Br + H^2O^2 - HBr = C^{2n}H^{2n+2}O^2.$$

Les alcools qui ont été obtenus par ce procédé sont les alcools propylique, amylique, caprylique, cétylique.

3° Le troisième procédé ne s'applique qu'à l'alcool méthylique : il consiste à fixer de l'oxygène sur le gaz des marais C^2H^4. On passe encore ici par l'intermédiaire de l'éther chlorhydrique correspondant C^2H^3Cl. Seulement cet éther, au lieu d'être formé par l'union du carbure avec l'hydracide, est produit par la substitution du chlore à l'hydrogène dans le gaz des marais.

La synthèse des autres alcools monoatomiques n'est pas aussi avancée; cependant elle peut être généralement effectuée, excepté pour la cholestérine, en s'appuyant sur les trois méthodes précédentes, et sur une quatrième méthode qui consiste à fixer de l'hydrogène sur l'aldéhyde de certains alcools.

Ainsi, l'alcool allylique, $C^6H^6O^2$, se forme au moyen de son éther iodhydrique, C^6H^5I, dont la composition est à celle du propylène, C^6H^6, dans le même rapport que celle de l'éther méthylchlorhydrique, C^2H^3Cl, est au gaz des marais, C^2H^4.

Mais l'expérience n'a point encore réussi à démontrer la transformation du propylène en alcool allylique, tandis qu'elle établit celle du gaz des marais en alcool méthylique.

De même, l'alcool benzoïque, $C^{14}H^8O^2$, peut être obtenu au moyen de son éther chlorhydrique, $C^{14}H^7Cl$, dérivé par substitution du benzoène, $C^{14}H^8$.

SYNTHÈSE DES ALCOOLS POLYATOMIQUES.

La synthèse des alcools diatomiques peut être opérée par trois méthodes qui sont semblables à celles employées pour les alcools monoatomiques.

1° On combine 2 équivalents de chlore, de brôme ou d'iode avec un carbure, $C^{2n}H^{2n}$; on obtient ainsi l'éther dichlorhydrique, dibromhydrique ou diiodhydrique de l'alcool cherché :

$$C^{2n}H^{2n} + Br^2 = C^{2n}H^{2n}Br^2.$$

En faisant réagir sur ce composé un sel d'argent à oxacide, on forme un éther dérivé de l'oxacide :

$$C^{2n}H^{2n}Br^2 + 2AgO,A = C^{2n}H^{2n}O^2,2A + 2AgBr.$$

On décompose enfin cet éther par un alcali, pour obtenir l'alcool cherché :

$$C^{2n}H^{2n}O,2A + 2(KO,HO) = C^{2n}H^{2n+2}O^4 + 2(KO,A).$$

2° Quatre équivalents d'eau peuvent, par voie indirecte, s'unir au carbure $C^{20}H^{16}$, et donner naissance au corps $C^{20}H^{20}O^4$, qui paraît être un alcool diatomique.

3° Si l'on traite l'aldéhyde anisique $C^{16}H^8O^4$ par une solution alcoolique de potasse, ce corps fixe les éléments de l'eau et se dédouble en acide et en alcool anisique :

$$\underbrace{2(C^{16}H^8O^4)}_{\text{Aldéhyde anisique.}} + KO,HO = \underbrace{C^{16}H^7KO^6}_{\text{Anisate de potasse.}} + \underbrace{C^{16}H^{10}O^4}_{\text{Alcool anisique.}}.$$

Jusqu'ici aucun alcool triatomique, tétratomique, etc., n'a pu être formé artificiellement au moyen d'un carbure d'hydrogène, d'un aldéhyde ou d'un acide correspondant.

Il est vrai que l'éther allyliodhydrique, C^6H^5I, peut se transformer, par l'action du brôme, en tribromhydrine, $C^6H^5Br^3$, décomposable à son tour avec régénération de glycérine. Mais ce procédé n'a pu être appliqué jusqu'ici qu'à la reproduction de la glycérine.

GÉNÉRALITÉS SUR LES ALDÉHYDES.

Les aldéhydes, dont l'aldéhyde vinique peut être considéré comme le type, sont des composés oxygénés intermédiaires entre les alcools et les acides; ils sont produits par l'oxydation incomplète des alcools et aptes à reproduire les acides par une oxydation plus profonde.

$$\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde vinique.}} = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool vinique.}} - H^2.$$

$$\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde vinique.}} + O^2 = \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}}.$$

Le groupe des aldéhydes comprend des composés divers, parmi lesquels les uns renferment 2 équivalents, les autres 4 équivalents, et même un plus grand nombre d'équivalents d'oxygène. Certains composés azotés, tels que l'alloxane et l'isatine, paraissent caractérisés par la même fonction.

Nous donnerons ici le tableau des principaux aldéhydes.

ALDÉHYDES A 2 ÉQUIVALENTS D'OXYGÈNE.

Premier groupe. $C^{2n}H^{2n}O^2$.

Aldéhyde vinique	$C^4H^4O^2$.
Aldéhyde propylique	$C^6H^6O^2$.
Aldéhyde butylique	$C^8H^8O^2$.
Aldéhyde valérique	$C^{10}H^{10}O^2$.

Aldéhyde œnanthylique ..... $C^{14}H^{14}O^2$.
Aldéhyde caprylique ..... $C^{16}H^{16}O^2$.
Aldéhyde caprique ..... $C^{20}H^{20}O^2$.
Aldéhyde rutique ..... $C^{22}H^{22}O^2$.
Aldéhyde éthalique ..... $C^{32}H^{32}O^2$.

Deuxième groupe. $C^{2n}H^{2n-2}O^2$.

Aldéhyde allylique (acroléine) ..... $C^6H^6O^2$.

Troisième groupe. $C^{2n}H^{2n-4}O^2$.

Aldéhyde campholique (camphre ordinaire) ... $C^{20}H^{16}O^2$.

Quatrième groupe. $C^{2n}H^{2n-8}O^2$.

Aldéhyde benzoïque (hydrure de benzoïle) .... $C^{14}H^6O^2$.
Aldéhyde cuminique (hydrure de cumyle) .... $C^{20}H^{12}O^2$.

Cinquième groupe. $C^{2n}H^{2n-10}O^2$.

Aldéhyde cinnamique (hydrure de cinnamyle). $C^{18}H^8O^2$.

A ces aldéhydes, nous devons joindre les aldéhydes suivants qui contiennent 4 équivalents d'oxygène.

Furfurol ..... $C^{10}H^4O^4$.
Aldéhyde salicylique (hydrure de salicyle) .... $C^{14}H^6O^4$.
Aldéhyde anisique (hydrure d'anisyle) ..... $C^{16}H^8O^4$.

Deux méthodes générales permettent de former les aldéhydes.

1° On soumet les alcools à une oxydation incomplète.

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + O^2 = \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}} + H^2O^2.$$

2° On désoxyde les acides correspondants, soit en distillant leurs sels avec un formiate :

$$\underbrace{C^4H^3O^3,CaO}_{\text{Acétate de chaux.}} + \underbrace{C^2HO^3,CaO}_{\text{Formiate de chaux.}} = \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}} + 2\underbrace{(CO^2,CaO)}_{\text{Carbonate de chaux.}}.$$

soit en transformant les acides en oxychlorures, ces derniers en cyanures, et en échangeant enfin le cyanogène contre l'hydrogène naissant :

$$\underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Acide benzoïque.}} + HCl = \underbrace{C^{14}H^5ClO^2}_{\text{Chlorure benzoïque.}} + 2HO.$$

$$\underbrace{C^{14}H^5ClO^2}_{\text{Chlorure benzoïque.}} + KCy = \underbrace{C^{14}H^5CyO^2}_{\text{Cyanure benzoïque.}} + KCl.$$

$$\underbrace{C^{14}H^5CyO^2}_{\text{Cyanure benzoïque.}} + H^2 = \underbrace{C^{14}H^6O^2}_{\text{Aldéhyde benzoïque.}} + HCy$$

Plusieurs aldéhydes de la série $C^{2n}H^{2n}O^2$, ainsi que l'aldéhyde benzoïque, se forment simultanément dans l'oxydation des matières azotées analogues à l'albumine.

Un certain nombre d'aldéhydes se rencontrent dans les produits naturels. Ainsi, le vin et le vinaigre renferment souvent un peu d'aldéhyde vinique ; l'essence de menthe contient un isomère de l'aldéhyde caprique ; l'essence de rue renferme de l'aldéhyde caprique et de l'aldéhyde rutique. L'essence d'amandes amères est formée presque en totalité par l'aldéhyde benzoïque ; l'essence de cumin par l'aldéhyde cuminique, avec lequel les essences d'anis et de fenouil sont isomères. L'essence de cannelle, sécrétée par le *Laurus cinnamomum* et par le *Laurus cassia*, est constituée par l'aldéhyde cinnamique ; le camphre ordinaire, sécrété par le *Laurus camphora*, est identique avec l'aldéhyde campholique.

Parmi ces aldéhydes naturels, il en est plusieurs que l'on peut former artificiellement, soit avec les alcools, soit avec les acides correspondants : tels sont l'aldéhyde vinique, le camphre ordinaire et les essences d'amandes amères, de cumin et de cannelle.

Les transformations réciproques des aldéhydes en alcools et en acides générateurs, peuvent être réalisées dans un grand nombre de cas.

Le changement des aldéhydes en acides repose sur une oxydation et offre peu de difficultés.

$$\underbrace{C^{14}H^6O^2}_{\text{Aldéhyde benzoïque.}} + O^2 = \underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Acide benzoïque.}}.$$

Mais le changement des aldéhydes en alcools est plus difficile. On réussit en général à le réaliser en traitant l'aldéhyde par une solution alcoolique de potasse, ce qui détermine le partage des éléments de l'aldéhyde et la formation simultanée de l'acide et de l'alcool correspondants :

$$\underbrace{2(C^{14}H^6O^2)}_{\text{Aldéhyde benzoïque}} + KO,HO = \underbrace{C^{14}H^5O^3,KO}_{\text{Benzoate de potasse.}} + \underbrace{C^{14}H^8O^2}_{\text{Alcool benzoïq.}}.$$

Ce procédé s'applique aux aldéhydes benzoïque, cuminique, cinnamique, campholique, et peut-être à l'aldéhyde œnanthylique ; mais il ne convient pas pour l'aldéhyde vinique et les corps analogues.

ACÉTONES.

Nous avons vu précédemment, en traitant des propriétés des acides, que les acétones dérivent des acides à 4 équivalents d'oxygène par élimination d'eau et d'acide carbonique.

$$\underbrace{2(C^4H^3O^3,CaO)}_{\text{Acétate de chaux.}} - \underbrace{2(CO^2,CaO)}_{\text{Carbonate de chaux.}} = \underbrace{C^6H^6O^2}_{\text{Acétone.}}.$$

Les acétones se rapprochent des aldéhydes par plusieurs de leurs propriétés caractéristiques. Après les avoir assimilées pendant longtemps

à des alcools, la plupart des chimistes les regardent maintenant comme les éthers des aldéhydes ; elles seraient formées par la combinaison de l'aldéhyde correspondant à l'acide décomposé et d'un alcool de la même série, mais renfermant en moins les éléments de C^2H^2.

Dans cette hypothèse, l'aldéhyde étant considéré comme de l'hydrure d'acétyle, l'acétone serait de l'acétylméthyle. Or, des expériences récentes ont fait voir que l'on pouvait obtenir l'acétone par la réaction du chloracétyle sur le zincméthyle, et qu'elle était bien réellement de l'acétylméthyle.

Nous avons déjà fait remarquer (tome IV, p. 124) que, en distillant un mélange à équivalents égaux d'acétate et de valérianate de chaux, on obtenait une acétone dont la composition était intermédiaire entre celle de l'acétone et de la valérone.

Ce fait ne s'applique pas seulement au cas indiqué, mais présente un plus grand degré de généralité. En effet, les acétones peuvent s'unir deux à deux sous l'influence de l'état naissant ; il suffit de distiller ensemble les sels de chaux de deux acides différents mélangés à équivalents égaux pour obtenir des combinaisons de ce genre.

GÉNÉRALITÉS SUR LES ÉTHERS.

ÉTHERS CORRESPONDANTS AUX ALCOOLS MONOATOMIQUES.

En traitant de l'action des acides sur l'alcool, nous venons de faire connaître le mode de préparation des éthers ; on a vu qu'il consiste à faire réagir sur l'alcool l'acide que l'on veut éthérifier.

Lorsqu'un acide n'a pas d'affinités assez prononcées pour déterminer seul la décomposition de l'alcool, il faut avoir recours à l'éthérification indirecte. On fait alors intervenir un acide puissant qui déshydrate l'alcool et facilite l'éthérification. L'acide que l'on ajoute, est ordinairement l'acide sulfurique, qui peut être employé pour déterminer la formation des éthers neutres et des éthers acides :

$$C^4H^6O^2 + SO^3,HO + C^2O^3,HO = \underbrace{C^4H^5O,C^2O^3}_{\text{Éther oxalique.}} + SO^3,3HO.$$

Pour déterminer l'éthérification par voie indirecte, on fait également intervenir l'acide chlorhydrique, qui commence d'abord par former de l'éther chlorhydrique, C^4H^5Cl, et celui-ci, en présence de l'acide organique, produit ensuite l'éther composé ; les deux phases de cette réaction sont représentées par les deux formules suivantes, qui indiquent le mode de production de l'éther benzoïque par un mélange d'alcool, d'acide benzoïque et d'acide chlorhydrique :

$$C^4H^6O^2 + HCl = C^4H^5Cl + HO.$$

$$\underbrace{C^4H^5Cl + C^{14}H^5O^3,HO}_{\text{Acide benzoïque.}} = \underbrace{C^4H^5O,C^{14}H^5O^3}_{\text{Éther benzoïque.}} + HCl.$$

Les éthers simples peuvent être obtenus par double décomposition. Ainsi, en faisant réagir de l'éther chlorhydrique sur du sulfure de potassium, on produit de l'éther sulfhydrique :

$$C^4H^5Cl + KS = KCl + C^4H^5S.$$

(M. Regnault.)

En remplaçant 1 équivalent d'éther par 1 équivalent d'eau dans 2 équivalents d'un éther composé neutre, on peut passer de l'éther neutre à l'éther acide (acide vinique) :

$$\underbrace{2(C^4H^5O,C^2O^3)}_{\text{Éther oxalique.}} + 2HO = \underbrace{C^4H^5O,(C^2O^3)^2,HO}_{\text{Acide oxalovinique.}} + C^4H^6O^2.$$

(M. Mitscherlich.)

On connaît encore d'autres procédés de préparation des éthers :

L'acide sulfovinique a été obtenu en traitant l'éther C^4H^5O par l'acide sulfurique ordinaire :

$$C^4H^5O + 2(SO^3,HO) = \underbrace{C^4H^5O,(SO^3)^2,HO}_{\text{Acide sulfovinique.}} + HO.$$

(M. Liebig.)

L'éther camphorique $C^4H^5O,C^{10}H^7O^3$ a été produit en soumettant à la distillation l'acide camphovinique $C^4H^5O,(C^{10}H^7O^3)^2,HO$; il se sépare alors 1 équivalent d'acide camphorique anhydre $C^{10}H^7O^3$. (M. Malaguti.)

L'éther sulfurique neutre C^4H^5O,SO^3 a été préparé en faisant agir l'éther C^4H^5O sur l'acide sulfurique anhydre.

Ces derniers procédés varient, comme on le voit, avec chaque éther, et ne peuvent être considérés comme des procédés généraux de préparation.

Le perchlorure de phosphore peut éthérifier les alcools ; il se produit dans ce cas un éther chlorhydrique correspondant à l'alcool que l'on a employé. Ainsi l'action du perchlorure de phosphore sur l'alcool $C^4H^6O^2$ donne l'éther chlorhydrique C^4H^5Cl.

Si l'on met les acides volatils de la forme $C^mH^nO^4,C^mH^nO^6$ en contact avec le perchlorure de phosphore, il se produit des corps de la forme $C^mH^{n-1}ClO^2,C^mH^{n-1},ClO^4$, qui, mis en contact avec un alcool, se transforment en éthers composés.

Ainsi l'acide benzoïque donne du chlorure de benzoyle qui, mis en contact avec l'alcool, produit l'éther benzoïque :

$$C^{14}H^5O^3,HO + PhCl^5 = PhO^2Cl^3 + HCl + C^{14}H^5ClO^2.$$
$$C^{14}H^5ClO^2 + C^4H^6O^2 + C^4H^5O,C^{14}H^5O^3 + HCl.$$

Certains éthers ont pu être obtenus par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur les sels ammoniacaux : ainsi, l'éther cyanhydrique de

l'alcool et celui de l'esprit de bois se forment par la distillation du métacétate et de l'acétate d'ammoniaque avec l'acide phosphorique.

Quelques éthers composés peuvent être préparés en chauffant un mélange de sulfovinate alcalin avec des sels dont fait partie l'acide qui doit être uni à l'éther. C'est ainsi qu'on prépare l'éther cyanhydrique par l'action des sulfovinates de potasse, de baryte ou de chaux sur le cyanure de potassium. (M. Pelouze.)

$$BaO,C^4H^5O,(SO^3)^2 + KCy = BaO,SO^3 + KO,SO^3 + \underbrace{C^4H^5,Cy}_{\text{Éther cyanhydrique.}}$$

Plusieurs éthers composés ont été produits en chauffant vers 400°, dans des tubes scellés à la lampe, des mélanges d'éther C^4H^5O et de divers acides, tels que l'acide benzoïque, l'acide butyrique, l'acide palmitique. (M. Berthelot.)

Les éthers acides sont pour la plupart solubles dans l'eau ; les éthers neutres sont, en général, peu solubles dans ce liquide, mais ils se dissolvent dans l'alcool et l'éther ordinaire. Presque tous les éthers neutres sont volatils ; leur point d'ébullition varie suivant la nature de l'acide dont ils dérivent.

Les éthers acides qui ne sont pas volatils se décomposent tous par la chaleur. Les produits sont variés et dépendent de la température à laquelle la décomposition s'effectue. L'éther oxalique acide (acide oxalovinique) se décompose en acide oxalique et en alcool à mesure que l'on concentre sa dissolution (M. Mitscherlich). L'éther camphorique acide (acide camphovinique) se dédouble par la chaleur en éther camphorique neutre et en acide camphorique anhydre (M. Malaguti). Mais, à côté de ces dédoublements si simples, on rencontre dans la décomposition ignée des autres éthers acides, des produits résultant de l'action exercée par l'acide rendu libre sur l'éther neutre. Aussi remarque-t-on, parmi ces produits, de l'alcool, de l'éther ordinaire, de l'hydrogène carboné, quelquefois de l'éther acétique, de l'éther formique, toujours du charbon, etc., etc.

En général, les éthers acides sont des corps peu stables qui se décomposent presque tous lorsqu'on fait bouillir leur dissolution aqueuse. Les éthers neutres solubles ne résistent pas à l'action prolongée de l'eau, même à la température ordinaire. On voit, en effet, les éthers citrique, formique, acétique, l'oxalate et le sulfate de méthylène, etc., etc., se décomposer assez rapidement en acide et en alcool sous l'influence de l'eau.

L'action du potassium sur les éthers donne naissance, en général, à des décompositions assez compliquées. Ainsi l'éther oxalique se convertit en éther carbonique sous l'influence du potassium ; mais il est impossible de représenter cette métamorphose par une équation. (M. Ettling.)

L'action du chlore sur les éthers a été examinée par un grand nombre

de chimistes. M. Malaguti a entrepris un des premiers des recherches suivies sur ce sujet; plus tard, M. Regnault a examiné d'une manière complète l'action du chlore sur l'hydrogène carboné, l'éther et l'éther chlorhydrique. D'autres chimistes, parmi lesquels nous citerons MM. Laurent, Cahours, Leblanc, Cloëz, ont complété l'étude des corps qui dérivent de l'action du chlore sur les éthers.

Lorsqu'on met en contact des volumes égaux de chlore et d'hydrogène bicarboné humides, ces deux gaz se combinent, et donnent naissance à une substance huileuse connue depuis longtemps sous le nom de *liqueur des Hollandais*.

La liqueur des Hollandais, dont les propriétés seront décrites plus loin avec détail, a pour formule $C^4H^4Cl^2$. Elle peut être considérée comme l'éther chlorhydrique du glycol.

M. Regnault a reconnu que ce composé se comporte, dans certains cas, comme une véritable combinaison d'acide chlorhydrique et d'un corps chloré représenté par C^4H^3Cl : la formule de la liqueur des Hollandais devient alors C^4H^3Cl,HCl. En traitant, en effet, la liqueur des Hollandais par la potasse, on obtient du chlorure de potassium, de l'eau et un corps chloré C^4H^3Cl.

Ce corps est gazeux ; sa densité est égale à 2,166. Sa formule représente 4 volumes, comme celle de l'hydrogène bicarboné. On peut donc le considérer comme de l'hydrogène bicarboné dans lequel 1 équivalent d'hydrogène est remplacé par 1 équivalent de chlore. On l'a nommé *gaz oléfiant monochloruré*.

Si l'on traite ce gaz par du perchlorure d'antimoine, on produit un nouveau composé qui a pour formule $C^4H^2Cl^2,HCl$, et qui se transforme, sous l'influence de la potasse, en chlorure de potassium et en *gaz oléfiant bichloruré* $C^4H^2Cl^2$, dont la formule correspond à 4 volumes de vapeur, comme celle du corps précédent.

En soumettant le gaz oléfiant bichloruré à l'action du chlore, on le convertit en un corps dont la composition correspond à C^4HCl^3,HCl, et qui, par l'action de la potasse, se dédouble en chlorure de potassium et en *gaz oléfiant trichloruré* C^4HCl^3. Ce dernier composé présente la même condensation de vapeur que les corps précédents. (M. Pierre.)

Enfin, en faisant passer un excès de chlore sur le gaz oléfiant trichloruré, on lui enlève tout son hydrogène et on le transforme en un chlorure de carbone, fort peu stable, qui a pour formule C^4Cl^4, et qui, en absorbant 2 équivalents de chlore, produit le sesquichlorure de carbone de Faraday, C^4Cl^6, qui est solide et cristallisable.

L'hydrogène bicarboné perd donc successivement son hydrogène, qui est remplacé par un nombre égal d'équivalents de chlore, sans que la molécule chimique soit altérée; les formules des nouveaux composés représentent en effet 4 volumes de vapeur, comme celle de l'hydrogène bicarboné dont ils dérivent. (M. Regnault.)

Nous verrons plus loin que, dans d'autres cas, la liqueur des Hollan-

dais se comporte comme du bichlorure d'éthylène ou de l'éther chlorhydrique du glycol.

L'éther C^4H^5O, soumis à l'influence du chlore, donne naissance à un composé chloré $C^4H^3Cl^2O$ qui a été nommé *éther bichloré* :

$$C^4H^5O + Cl^4 = 2HCl + C^4H^3Cl^2O.$$

(M. Malaguti.)

Si l'on fait intervenir dans l'action du chlore sur l'éther la radiation solaire, l'éther perd tout son hydrogène et produit un composé cristallin qui est l'éther perchloré C^4Cl^5O :

$$C^4H^5O + Cl^{10} = 5(HCl) + H^4Cl^5O.$$

(M. Regnault.)

Le chlore enlève successivement les 5 équivalents d'hydrogène de l'éther chlorhydrique en produisant une série de composés chlorés dont le point d'ébullition s'élève à mesure que la quantité de chlore augmente dans leur molécule, et dont la densité de vapeur représente 4 volumes.

Les éthers neutres, soumis à l'action du chlore sec sous l'influence de la lumière diffuse, ne perdent en général que 2 molécules d'hydrogène qui sont remplacées par 2 molécules de chlore.

L'hydrogène expulsé paraît provenir de l'éther. En effet, prenons pour exemple l'éther formique C^4H^5O,C^2HO^3 ; cet éther deviendra $C^4H^3Cl^2O,C^2HO^3$, lorsqu'il aura subi l'action du chlore sec sous l'influence de la lumière diffuse. Mais si, par un agent oxydant et déchlorurant, on lui enlève son chlore et l'on met à la place de l'oxygène, on produira de l'acide acétique $C^4H^3O^3$. C'est ce qui arrive effectivement lorsqu'on traite l'éther formique chloruré par la potasse :

$$C^4H^3Cl^2O,C^2HO^3 + 4KO = KO,C^2HO^3 + KO,C^4H^3O^3 + 2KCl.$$

Il paraît donc incontestable que l'acétate qui se forme par l'action de l'alcali sur l'éther formique chloré, provient de la déchloruration et en même temps de l'oxydation de l'éther.

Il y a cependant des cas particuliers où le chlore paraît agir simultanément sur l'hydrogène de l'acide et de l'alcool. Ce fait s'observe lorsqu'on soumet l'éther œnanthique à l'action du chlore.

Lorsqu'on fait agir le chlore sur les éthers, sous l'influence de la lumière solaire et d'une température convenablement élevée, tout l'hydrogène de l'éther neutre est chassé sous la forme d'acide chlorhydrique, et remplacé par une quantité équivalente de chlore. De tous les éthers étudiés, l'éther succinique seul fait exception ; il conserve toujours 1 équivalent d'hydrogène. Les éthers ainsi modifiés par le chlore sont très-instables ; l'alcool, les dissolutions alcalines et l'ammoniaque les décomposent.

Soumis à l'action de la chaleur, tous les oxy-éthers perchlorés se décomposent et donnent des produits qui varient suivant la nature de l'éther ; mais, parmi ces produits, figure toujours l'aldéhyde perchloré $C^4Cl^4O^2$.

Par l'action de l'alcool et de la potasse, les éthers chlorés donnent des produits variés, parmi lesquels on rencontre constamment de l'*acide trichloracétique* $C^4Cl^3HO^4$, ou les produits de sa décomposition.

L'ammoniaque, en réagissant sur les éthers chlorés, produit de la *trichloracétamide* $C^4Cl^3H^2AzO^2$, tantôt seule, tantôt accompagnée d'autres corps amidés.

Pour bien faire comprendre ces différentes métamorphoses, nous rappellerons que l'éther perchloré C^4Cl^5O, exposé à une température de 300°, se dédouble en sesquichlorure de carbone et en aldéhyde chloré :

$$2(C^4Cl^5O) = C^4Cl^4O^2 + C^4Cl^6.$$

(M. Malaguti.)

L'aldéhyde chloré, de son côté, se transforme en acide trichloracétique sous l'influence des corps oxydants, et en trichloracétamide par l'action de l'ammoniaque :

$$\underbrace{C^4Cl^4O^2}_{\text{Aldéhyde chloré.}} + \underbrace{2KO}_{\text{Potasse.}} = \underbrace{KO,C^4Cl^3O^3}_{\substack{\text{Trichloracétate} \\ \text{de potasse.}}} + \underbrace{KCl}_{\substack{\text{Chlorure} \\ \text{de potassium.}}}.$$

$$\underbrace{C^4Cl^4O^2}_{\text{Aldéhyde chloré.}} + \underbrace{AzH^3}_{\text{Ammoniaq.}} = \underbrace{C^4Cl^3H^2AzO^2}_{\text{Trichloracétamide.}} + HCl.$$

On peut admettre également que l'éther perchloré C^4Cl^5O se transforme en acide trichloracétique sous l'influence des corps oxydants :

$$C^4Cl^5O + 3KO = KO,C^4Cl^3O^3 + 2KCl.$$

Cette transformation ne se réalise pas pour l'éther perchloré isolé ; mais on conçoit que cette substance, engagée dans un système très-instable, acquiert elle-même assez d'instabilité pour être décomposée par la potasse.

Ainsi, en admettant dans tous les éthers chlorés la présence du corps C^4Cl^5O, on conçoit que, par la chaleur, ces éthers donnent toujours de l'aldéhyde chloré, par l'ammoniaque de la trichloracétamide et par les agents oxydants de l'acide trichloracétique.

Les autres produits secondaires qui prennent naissance, varient avec la nature de l'acide engagé en combinaison avec l'éther.

Les généralités que nous venons d'exposer sur les éthers chlorés dérivés de l'alcool ordinaire, en nous appuyant principalement sur les travaux de M. Malaguti, sont applicables, sans aucune exception, aux éthers chlorés provenant de l'esprit de bois. (M. Cahours.)

Les dissolutions alcalines attaquent tous les éthers en les décomposant avec plus ou moins de promptitude :

$$\underbrace{C^4H^5O,C^4H^3O^3}_{\text{Éther acétique.}} + KO + HO = \underbrace{KO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de potasse.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}}.$$

Les éthers acides (acides viniques) se combinent d'abord avec les alcalis, et se décomposent ensuite lorsqu'on expose la combinaison à l'action d'une température élevée :

$$\underbrace{C^4H^3O(SO^3)^2,HO}_{\text{Acide sulfovinique.}} + 2KO = 2(KO,SO^3) + C^4H^6O^2.$$

L'ammoniaque en dissolution décompose presque tous les oxy-éthers neutres : l'action se produit quelquefois immédiatement, comme pour les éthers oxalique, mucique, et plus souvent à la suite d'un long contact. Le produit de cette action est ordinairement une amide :

$$\underbrace{C^4H^5O,C^4H^3O^3}_{\text{Éther acétique.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4H^5AzO^2}_{\text{Acétamide.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}}.$$

Certains éthers, traités par la potasse caustique, donnent naissance à des alcaloïdes volatils, qui présentent une grande analogie avec l'ammoniaque. Ainsi, en distillant l'éther cyanique de l'alcool vinique sur de la potasse, on obtient un alcaloïde nouveau, *l'éthyliaque*, C^4H^7Az :

$$\underbrace{C^4H^5O,C^2AzO}_{\substack{\text{Éther cyanique de l'alcool vinique (alcool ordinaire).}}} + 2(KO,HO) = 2(KO,CO^2) + \underbrace{C^4H^7Az}_{\text{Éthyliaque.}}.$$

(M. Wurtz.)

L'éther méthylcyanique fournit, dans les mêmes conditions, la *méthyliaque* C^2H^5Az :

$$\underbrace{C^2H^5O,C^2AzO}_{\substack{\text{Éther cyanique de l'alcool méthylique (esprit de bois).}}} + 2(KO,HO) = 2(KO,CO^2) + \underbrace{C^2H^5Az}_{\text{Méthyliaque}}.$$

Et l'on produit l'*amyliaque*, alcaloïde dérivé de l'éther amylcyanique, en distillant cet éther sur de la potasse :

$$\underbrace{C^{10}H^{11}O,C^2AzO}_{\substack{\text{Éther cyanique de l'alcool amylique (huile de pomme de terre).}}} + 2(KO,HO) = 2(KO,CO^2) + \underbrace{C^{10}H^{13}Az}_{\text{Amyliaque.}}.$$

Il est donc permis de penser que tout alcool, donnant un éther cyanique, donnera aussi un alcaloïde analogue aux bases artificielles dont nous venons de parler.

On a considéré pendant longtemps, en France, l'éther C^4H^5O comme un hydrate d'hydrogène bicarboné C^4H^4,HO; dans cette hypothèse, l'alcool devient un bi-hydrate d'hydrogène bicarboné $C^4H^6O^2 = C^4H^4, 2HO$. L'hydrogène bicarboné C^4H^4 est comparé à une véritable base, et particulièrement à l'ammoniaque ; les éthers formés par les hydracides sont des chlorhydrates, des bromhydrates, des iodhydrates, etc., d'hydrogène carboné :

$C^4H^4,HCl.$
$C^4H^4,HBr.$
$C^4H^4,HI.$
$C^4H^4,HS.$

Les éthers neutres sont des sels hydratés d'hydrogène bicarboné :

Éther oxalique..... $C^4H^4,HO,C^2O^3.$
Éther acétique..... $C^4H^4,HO,C^4H^3O^3.$
Éther azotique..... $C^4H^4,HO,AzO^5.$

Les éthers acides (acides viniques) deviennent des sels acides et hydratés d'hydrogène bicarboné :

Acide sulfovinique..... $C^4H^4,(SO^3)^2,2HO.$

Un sulfovinate devient un sulfate double formé par une base métallique et par l'hydrogène bicarboné :

Sulfovinate de potasse..... $(C^4H^4,SO^3),(KO,SO^3),HO.$

Cette théorie, qui a rendu à la science des services signalés et qui a expliqué pendant longtemps, d'une manière satisfaisante, tous les faits connus, est généralement abandonnée aujourd'hui. M. Regnault a démontré en effet que l'éther chlorhydrique, qui, dans la théorie dont nous parlons, est un chlorhydrate d'hydrogène carboné C^4H^4,HCl, soumis à l'action du chlore, se décompose de la manière suivante :

$$C^4H^4,HCl + 2Cl = C^4H^3Cl,HCl + HCl.$$
$$C^4H^3Cl,HCl + 2Cl = C^4H^2Cl^2,HCl + HCl.$$
$$C^4H^2Cl^2,HCl + 2Cl = C^4HCl^3,HCl + HCl.$$
$$C^4HCl^3,HCl + 2Cl = C^4Cl^4,HCl + HCl.$$
$$C^4H^4,HCl + 2Cl = C^4Cl^6 + HCl.$$

On arrive donc à cette conséquence inadmissible, que, dans le composé C^4Cl^4,HCl, le chlore quitterait l'hydrogène pour se combiner de nouveau avec cet élément et constituer de l'acide chlorhydrique : il est évident que si, dans le corps C^4Cl^4,HCl, l'hydrogène se trouvait à l'état d'acide chlorhydrique, il ne pourrait être enlevé par le chlore pour produire de l'acide chlorhydrique. Cependant l'expérience démontre qu'il se forme de l'acide chlorhydrique dans cette réaction, et que le composé

C^4Cl^4,HCl, se transforme en C^4Cl^6 sous l'influence du chlore. Cette observation est une de celles qui ont le plus contribué à faire rejeter la *théorie de l'hydrogène carboné*.

En Allemagne, on considère l'éther C^4H^5O comme formé par la combinaison de l'oxygène avec un radical hypothétique C^4H^5, auquel on a donné le nom d'*éthyle*.

L'éther devient alors l'oxyde d'éthyle C^4H^5,O.

L'alcool est l'hydrate d'oxyde d'éthyle $C^4H^6O^2 = C^4H^5,O,HO$.

Les éthers formés par les hydracides deviennent des composés comparables aux chlorures, bromures, sulfures métalliques, dans lesquels le chlore, le brôme, le soufre sont combinés à l'éthyle. Dans la théorie de l'éthyle, ces composés sont représentés par les formules suivantes :

$C^4H^5,Cl.$
$C^4H^5,Br.$
$C^4H^5,I.$
$C^4H^5,S.$

Un éther composé devient un sel ordinaire dans lequel la base est l'oxyde d'éthyle :

Éther oxalique	$C^4H^5,O,C^2O^3.$
Éther acétique	$C^4H^5,O,C^4H^3O^3.$
Éther azotique	$C^4H^5,O,AzO^5.$

On a isolé, en effet, un carbure d'hydrogène présentant la composition de l'éthyle ; mais si ce corps était véritablement le radical des éthers simples, on pourrait, en le soumettant à l'action du chlore, du brôme, de l'iode, du soufre, obtenir du chlorure, du bromure, de l'iodure, du sulfure d'éthyle. Or, en agissant sur l'éthyle, le chlore ne donne que des produits de substitution, analogues à ceux qu'il forme avec le gaz oléfiant. On reconnaît en outre que les éthers composés ne présentent pas les réactions des véritables sels ; les acides qu'ils contiennent, ne sont pas accusés par leurs réactions ordinaires : ainsi l'éther oxalique ne précipite pas par les sels de chaux. La potasse ne décompose ces éthers qu'avec lenteur.

De même, l'éther méthylique et l'éther amylique sont considérés comme des oxydes de radicaux composés (le méthyle et l'amyle) qui ont pour formules :

$$\underbrace{C^2H^3}_{\text{Méthyle.}},\quad \underbrace{C^{10}H^{11}}_{\text{Amyle.}}.$$

Dans l'étude de l'alcool et des éthers, au lieu de chercher à démontrer que l'alcool est un bihydrate d'hydrogène carboné ou un hydrate d'oxyde d'éthyle, nous le considérerons simplement comme formant une molécule ternaire $C^4H^6O^2$ qui se dédouble avec une grande facilité

en eau et en éther. Dans cette manière de voir, tous les produits que l'on a obtenus avec l'alcool ou l'éther peuvent se déduire par de simples substitutions de la molécule C^4H^5O, considérée comme molécule primitive.

L'éther C^4H^5O est basique relativement aux oxacides ; il s'unit à eux et forme les éthers composés. Exemples : l'éther acétique $C^4H^5O,C^4H^3O^3$; l'éther oxalique C^4H^5O,C^2O^3. L'eau se comporte comme un oxacide, et l'hydrate d'éther, ou alcool, a pour formule C^4H^5O,HO.

En se combinant avec une proportion d'acide double de celle qui existe dans les éthers composés, la molécule C^4H^5O forme les éthers acides ou acides viniques. Exemple :

Acide sulfovinique..... $C^4H^5O,(SO^3)^2,HO$.

La formation des éthers à hydracides devient également simple. En faisant réagir l'acide chlorhydrique, par exemple, sur l'éther C^4H^5O ou sur son hydrate, l'alcool, l'oxygène est enlevé à l'état d'eau par l'hydrogène de l'hydracide et remplacé par son équivalent de chlore. Exemple :

$$C^4H^5O + HCl = HO + C^4H^5Cl.$$

L'hydrogène ou le chlore des molécules C^4H^5O et C^4H^5Cl peuvent être à leur tour remplacés par du soufre, de l'iode, du brôme, du cyanogène, etc.

Sous l'influence d'une action oxydante, l'éther C^4H^5O ou son hydrate, l'alcool, perd 1 équivalent d'hydrogène qui est remplacé par 1 équivalent d'oxygène, et l'on obtient ainsi l'aldéhyde $C^4H^4O^2$. Une oxydation plus prolongée change l'éther en acide acétique $C^4H^3O^3$, qui s'hydrate et devient $C^4H^3O^3,HO$.

Le chlore, en agissant sur l'éther chlorhydrique C^4H^5Cl, chasse successivement 1, 2, 3, 4 et 5 équivalents d'hydrogène qui sont remplacés par 1, 2, 3, 4 et 5 équivalents de chlore.

On a ainsi :

Éther chlorhydrique.....	C^4H^5Cl.
Éther monochloré.....	$C^4H^4Cl^2$.
Éther bichloré.....	$C^4H^3Cl^3$.
Éther trichloré.....	$C^4H^2Cl^4$.
Éther quadrichloré.....	C^4HCl^5.
Éther perchloré.....	C^4H^5Cl, ou C^4Cl^6.

Tous ces produits sont représentés par 4 volumes de vapeur, comme l'éther chlorhydrique même dont ils dérivent.

Partant du point de vue que nous venons d'indiquer, M. Regnault a proposé de diviser les éthers en deux classes, les éthers simples et les éthers composés. Les éthers simples sont : l'éther ordinaire C^4H^5O, et tous les éthers à hydracides, c'est-à-dire les éthers qui résultent du rempla-

cement de l'équivalent d'oxygène par 1 équivalent de soufre, de chlore, de brôme, d'iode ou de cyanogène. Les éthers composés résultent de l'union d'un oxacide avec l'éther; les acides viniques, qui sont des éthers acides, rentreraient dans cette catégorie.

Il est à remarquer que l'éther C^4H^5O, l'éther sulfhydrique C^4H^5S, et l'éher sélénhydrique C^4H^5Se, sont représentés par 2 volumes de vapeur, tandis que les éthers chlorhydrique, bromhydrique, iodhydrique et cyanhydrique, sont représentés par 4 volumes. Nous rappellerons du reste que les équivalents de l'eau, de l'hydrogène sulfuré et sélénié sont représentés par 2 volumes, tandis que les équivalents des autres hydracides correspondent à 4 volumes.

Les éthers composés ont été assimilés aux sels par quelques chimistes, mais leurs propriétés et leur mode de formation les rapprocheraient plutôt des amides, avec lesquelles ils présentent réellement de nombreuses analogies.

Les amides résultent en effet de l'action de l'ammoniaque sur les acides; il se fait dans ce cas une élimination d'eau. Les éthers se produisent également par l'action d'un acide sur l'alcool; il s'élimine alors 2 équivalents d'eau :

$$C^2O^3,HO + AzH^3 = \underbrace{C^2O^2AzH^2}_{\text{Oxamide.}} + 2HO.$$

$$C^2O^3,HO + C^4H^6O^2 = \underbrace{C^4H^5O,C^2O^3}_{\text{Éther oxalique.}} + 2HO.$$

Les amides régénèrent de l'ammoniaque et un acide, lorsqu'on les soumet à une influence hydratante; les éthers se décomposent dans les mêmes circonstances en acide et en alcool.

Les acides polybasiques donnent des acides amidés par l'action de l'ammoniaque; les mêmes acides produisent des éthers acides (acides viniques) dans leur action sur l'alcool.

Une amide acide peut être considérée comme une combinaison d'une amide avec un acide; et de même un éther acide est une combinaison d'un éther neutre avec un acide :

$$\underbrace{C^2O^2AzH^2}_{\text{Oxamide.}} + \underbrace{C^2O^3,HO}_{\text{Acide oxalique.}} = \underbrace{C^4H^4AzO^6,HO}_{\text{Acide oxamique.}}.$$

$$\underbrace{C^2O^3,C^4H^5O}_{\text{Éther oxalique.}} + C^2O^3,HO = \underbrace{C^4H^5O,(C^2O^3)^2,HO}_{\text{Acide oxalovinique.}}.$$

On voit donc qu'il existe un parallélisme incontestable entre les formules qui interprètent les réactions des éthers et celles des amides.

ÉTHERS MIXTES.

Les éthers mixtes peuvent être considérés comme des combinaisons

de deux alcools unis à équivalents égaux avec séparation de deux équivalents d'eau :

$$\underbrace{C^6H^8O^2}_{\text{Éther méthyléthylique.}} = \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool vinique.}} + \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Alcool méthylique.}} - 2HO.$$

Cette combinaison peut être représentée par l'union des éthers simples correspondant aux alcools combinés :

$$C^6H^8O^2 = C^4H^5O,C^2H^3O.$$

Les éthers mixtes s'obtiennent par voie de double décomposition en faisant réagir l'un sur l'autre les deux alcools engagés en combinaison : par exemple, l'alcool potassé d'une part, et l'éther méthyliodhydrique de l'autre :

$$\underbrace{C^2H^3I}_{\text{Éther méthyliodhydrique.}} + \underbrace{C^4H^5KO^2}_{\text{Alcool potassé.}} = \underbrace{C^6H^8O^2}_{\text{Éther méthyléthylique.}} + KI$$

(M. Williamson.)

ou l'alcool potassé et le sulfométhylate de potasse :

$$\underbrace{2(SO^3),C^2H^3O,KO}_{\text{Sulfométhylate de potasse.}} + \underbrace{C^4H^5KO^2}_{\text{Alcool potassé.}} = \underbrace{C^6H^8O^2}_{\text{Éther méthyléthylique.}} + KO.$$

(M. Chancel.)

Les résultats précédents devaient faire admettre la possibilité de préparer de semblables éthers mixtes avec les acides polybasiques.

La distillation du carbométhylate et de l'oxalométhylate de potasse avec le sulfovinate de potasse a fourni en effet du carbonate de méthyle et d'éthyle, de l'oxalate de méthyle et d'éthyle. (M. Chancel.)

ÉTHERS PROVENANT DES ALCOOLS DIATOMIQUES, ET EN GÉNÉRAL DES ALCOOLS POLYATOMIQUES.

Les alcools diatomique, triatomique, etc., et en général les alcools polyatomiques, donnent, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer précédemment, des composés éthérés analogues à ceux des alcools monoatomiques.

La formule de tous ces dérivés, et jusqu'à un certain point leur mode de formation, peuvent être prévus aisément en s'appuyant sur une généralisation simple et régulière.

En effet, chaque équivalent d'un alcool triatomique, comme la glycérine que nous prendrons pour exemple, représente 3 équivalents d'un alcool monoatomique intimement unis et inséparables.

Un tel alcool fournira donc :

1° Les mêmes dérivés que 1 équivalent d'alcool monoatomique, qui

entrerait en réaction en demeurant uni à 2 équivalents du même alcool non modifié.

La production des dérivés de cette catégorie peut évidemment être représentée par les mêmes équivalents que les dérivés des alcools monoatomiques. Ainsi :

La glycérine peut s'unir aux acides à 1 équivalent d'acide chlorhydrique ou bien à 1 équivalent d'acide benzoïque, par exemple, et donner des combinaisons primaires tout à fait analogues aux éthers chlorhydrique et benzoïque de l'alcool vinique :

$$\underbrace{C^{20}H^{12}O^8}_{\text{Monobenzoïcine.}} = \underbrace{C^6H^8O^6}_{\text{Glycérine.}} + \underbrace{C^{14}H^6O^4}_{\text{Ac. benzoïque.}} - 2HO.$$

Chacun des composés éthérés de cette catégorie représente un alcool diatomique, par son aptitude à entrer ultérieurement dans des combinaisons nouvelles.

2° Un alcool triatomique fournira les mêmes dérivés que 2 équivalents d'un alcool monoatomique qui entreraient en réaction en demeurant unis à 1 équivalent du même alcool non modifié. Les deux équivalents modifiés peuvent d'ailleurs éprouver tous deux à la fois la même réaction ou deux réactions différentes. Les dérivés ainsi obtenus sont des dérivés secondaires.

On peut se représenter cette seconde catégorie de dérivés en combinant deux à deux les dérivés des alcools monoatomiques, ou bien en regardant les dérivés primaires de la glycérine comme aptes à entrer en combinaison de la même manière que les alcools monoatomiques.

Nous en donnerons quelques exemples.

La glycérine peut s'unir à 2 équivalents du même acide ou bien à 2 équivalents d'acides différents, tout comme si deux éthers identiques ou différents d'un même alcool monoatomique entraient en combinaison l'un avec l'autre :

$$\underbrace{C^{14}H^{12}O^{10}}_{\text{Diacétine.}} = \underbrace{C^6H^8O^6}_{\text{Glycérine.}} + \underbrace{2(C^4H^4O^4)}_{\text{Acide acétique.}} - 2HO.$$

$$\underbrace{C^{10}H^9ClO^6}_{\text{Acéto-chlorhydrine.}} = \underbrace{C^6H^8O^6}_{\text{Glycérine.}} + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} + \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydrique.}} - 2HO.$$

Ces deux composés pourraient également être envisagés comme formés par la combinaison de la monacétine avec les acides acétique et chlorhydrique :

$$\underbrace{C^{10}H^{10}O^8}_{\text{Monacétine.}} + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} - 2HO = \underbrace{C^{14}H^{12}O^{10}}_{\text{Diacétine.}}.$$

$$\underbrace{C^{10}H^{10}O^8}_{\text{Monacétine.}} + \underbrace{HCl}_{\text{Ac. chlorhydrique.}} - 2HO = \underbrace{C^{10}H^9ClO^6}_{\text{Acétochlorhydrine.}}.$$

3° De plus, quand il s'agit d'un alcool triatomique, son aptitude à entrer en combinaison n'est pas encore épuisée par la formation des dérivés éthérés secondaires, et dès lors chacun de ceux-ci peut jouer le rôle d'un alcool monoatomique, par rapport à son aptitude à former ultérieurement des combinaisons nouvelles.

Ainsi, un alcool triatomique fournit les mêmes dérivés que 3 équivalents d'un alcool monoatomique qui entreraient en réaction simultanément et en demeurant combinés. Ces 3 équivalents modifiés peuvent d'ailleurs éprouver tous trois à la fois la même réaction, ou deux réactions ou même trois réactions différentes. Il se produit ainsi des dérivés tertiaires.

Telles sont les combinaisons que la glycérine forme avec un, deux ou trois acides différents :

Triacétine,
Acétodichlorhydrine,
Acétochlorhydrobromhydrine.

En général, un alcool diatomique donne naissance à deux séries de composés éthérés différents ; un alcool triatomique à trois séries de composés éthérés différents ; un alcool tétratomique à quatre séries de composés éthérés différents, et un alcool polyatomique quelconque à un nombre de séries de composés éthérés différents indiqué par son degré d'atomicité.

Après avoir examiné dans ce qui précède les propriétés générales des alcools et de leurs dérivés, nous allons passer à l'étude des alcools en particulier, en commençant par celle des alcools monoatomiques.

ALCOOLS MONOATOMIQUES.

ALCOOL VINIQUE. $C^4H^6O^2$.

C^4	300,00		52,67
H^6	75,00		12,90
O^2	200,00		34,43
	575,00		100,00

Propriétés. — L'alcool est un liquide incolore, très-fluide, d'une saveur brûlante et caustique ; il est vénéneux quand il est concentré ; son injection dans les veines détermine immédiatement la mort : dans ce cas, il agit sans doute en coagulant l'albumine du sang. Sa densité, déterminée par Gay-Lussac, à la température de 15°, est égale à 0,794. L'alcool bout à 78°,41. Il ne peut être solidifié par le froid. La densité de vapeur de l'alcool, obtenue par l'expérience, est de 1,6133. L'alcool est soluble dans l'eau en toutes proportions ; il est très-inflammable ; sa flamme est jaunâtre et dépose quelquefois du charbon ; l'alcool faible brûle avec une flamme bleue.

L'alcool se transforme en acide acétique en présence de l'oxygène, sous l'influence du noir de platine ou des ferments. En négligeant les réactions intermédiaires, l'acétification de l'alcool peut être représentée par la formule suivante :

$$C^4H^6O^2 + O^4 = \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} + 2HO.$$

L'oxygène se dissout plus facilement dans l'alcool que dans l'eau.

Lorsqu'on introduit dans un flacon un mélange d'oxygène et de vapeur alcoolique et qu'on y fait passer une étincelle électrique, il se produit aussitôt une explosion.

Le chlore agit facilement sur l'alcool ; il commence d'abord par lui enlever 2 équivalents d'hydrogène, et le change en aldéhyde :

$$C^4H^6O^2 + 2Cl = 2HCl + \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}}.$$

Sous l'influence d'un excès de chlore, l'aldéhyde donne naissance à un produit chloré connu sous le nom de chloral :

$$C^4H^4O^2 + Cl^6 = 3HCl + \underbrace{C^4HCl^3O^2}_{\text{Chloral.}}.$$

Le brôme agit sur l'alcool comme le chlore.

Le potassium décompose l'alcool, dégage de l'hydrogène et produit un corps qui peut être considéré comme une combinaison de potasse et d'éther. (LIEBIG.

$$C^4H^6O^2 + K = KO,C^4H^5O + H.$$

Ce composé est désigné sous les noms d'*alcool potassé*, d'*éthylate de potasse*, etc.

Lorsqu'on fait passer la vapeur d'alcool sur de l'hydrate de potasse chauffé au rouge sombre, il se forme de l'acétate de potasse, et l'on constate en même temps un dégagement d'hydrogène.

$$C^4H^6O^2 + KO,HO = \underbrace{KO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de potasse.}} + H^4.$$

(MM. DUMAS et STAS.)

Les hydrates de potasse et de soude se dissolvent très facilement dans l'alcool, mais finissent à la longue par l'altérer en le transformant en une substance brune résinoïde. L'alcool qui tient en dissolution de la potasse, devient un agent de réduction très puissant : c'est ainsi que M. Liebig a obtenu le noir de platine en faisant agir sur le protochlorure de platine un mélange d'alcool et de potasse.

Les acides qui cèdent facilement leur oxygène, tels que les acides per-

manganique, chromique, azotique, chlorique, bromique, etc., oxydent rapidement l'alcool en déterminant souvent son inflammation.

Plusieurs sels solubles ou même insolubles dans l'alcool peuvent communiquer à sa flamme des colorations très diverses et qui servent à caractériser ces sels : c'est ainsi que la flamme de l'alcool est colorée en pourpre par les sels de strontiane, en rouge par les sels de chaux, en vert par les sels de cuivre.

L'alcool possède une certaine affinité pour l'eau ; on constate, dans le mélange de ces deux corps, une élévation très sensible de température. L'alcool absorbe l'humidité de l'air et devient rapidement aqueux : la plupart des corps hydratés que l'on plonge dans l'alcool perdent une partie de leur eau, et peuvent alors se conserver sans altération.

L'alcool précipite de leurs dissolutions aqueuses un certain nombre de sels à l'état anhydre. Lorsqu'on mélange de l'alcool et de l'eau, on observe une contraction de volume ; le maximum de contraction se présente pour un mélange de 53,739 parties d'alcool anhydre et de 49,836 parties d'eau : ces 103,775 volumes de mélange se réduisent à 100, et la densité du liquide, déterminée à 16°, est de 0,927. Dans cet état d'hydratation, l'alcool a pour formule $C^4H^6O^2$,6HO.

L'alcool, mêlé à de la neige, produit un froid qui peut aller de 0° jusqu'à — 37°.

L'alcool est employé souvent comme dissolvant : il dissout $\frac{1}{200}$ de soufre et $\frac{1}{240}$ de phosphore ; le brôme, l'iode, les hydrates de potasse et de soude, les sulfures alcalins, se dissolvent facilement dans l'alcool ; les chlorures, bromures et iodures solubles dans l'eau sont en général solubles dans l'alcool. La plupart des sels déliquescents, excepté le carbonate de potasse, sont solubles dans l'alcool. Lorsqu'on ajoute dans un mélange d'eau et d'alcool un sel qui est, comme le carbonate de potasse, à la fois insoluble dans l'alcool et très-soluble dans l'eau, on voit l'alcool se séparer du liquide et former à sa surface comme une couche huileuse.

Un certain nombre de sels, tels que les chlorures de calcium, de zinc, de manganèse, de fer et de magnésium, les azotates de magnésie et de chaux, etc., se séparent de leurs dissolutions alcooliques en retenant de l'alcool, qui joue dans ce cas le rôle d'eau de cristallisation. (M. Graham.)

L'alcool peut s'opposer à l'action de certains acides sur les bases ; cette propriété curieuse a été observée par M. Chevreul. Les acides alcoolisés ne réagissent en général sur les bases que lorsque le nouveau sel qui peut prendre naissance est soluble dans l'alcool.

La présence de l'alcool empêche également les acides les plus énergiques de réagir sur la teinture bleue de tournesol.

On donne le nom d'*eau-de-vie* à des mélanges d'alcool et d'eau qui contiennent des parties à peu près égales de ces deux liquides ; l'*esprit* du commerce est un alcool qui contient moins d'eau que l'eau-de-vie. La richesse d'un esprit s'apprécie presque toujours d'après la quantité d'alcool réel qu'il contient. Il n'en est pas de même d'une eau-de-vie ; sa

valeur n'est pas toujours proportionnelle à la quantité d'alcool qu'elle renferme, elle dépend souvent de son cru et de son ancienneté. On a essayé pendant un certain temps les *esprits* du commerce en les jetant sur de la poudre et en les enflammant ensuite : lorsque la poudre prenait feu, l'esprit était jugé de forte qualité. Cette épreuve ne comportait aucune exactitude.

Pour soumettre un esprit à la *preuve de Hollande*, on l'introduit dans un flacon et on l'agite vivement; s'il *perle*, il marque alors 19° à l'aréomètre de Cartier. C'est à cet esprit qu'on a rapporté tous ceux du commerce. Il est devenu un type commercial, et contient environ la moitié de son volume d'eau.

On donne le nom de *trois-six* à un esprit dont 3 volumes mélangés à 3 volumes d'eau donnent un esprit pouvant perler.

En France, l'alcoomètre légal est celui de Gay-Lussac : il exprime immédiatement la quantité d'alcool absolu que contient une liqueur. L'expérience doit être faite à 15°; si la liqueur n'a pas cette température, on l'y amène facilement en la chauffant avec la main. Du reste, Gay-Lussac a donné des tables de correction qui permettent, au moyen de l'alcoomètre, de déterminer la richesse d'une liqueur alcoolique prise à différentes températures.

Le principe de la graduation de cet instrument est fort simple. L'alcoomètre, mis dans l'alcool absolu, s'enfonce jusqu'à un point où l'on marque 100°; placé dans l'eau distillée pure, il s'arrête à un point qui est le zéro. Cette échelle est divisée ensuite en 100 parties à l'aide de mélanges d'eau et d'alcool en proportions connues. Il ne faut pas oublier que cet instrument indique des relations de volume et non de poids.

On se sert encore dans le commerce de l'aréomètre de Cartier, ou pèse-liqueur. Dans cet instrument, l'eau distillée marque 10° et l'alcool anhydre marque 44°.

L'alcool présente la composition centésimale suivante :

Carbone	52,67
Hydrogène	12,90
Oxygène	34,43
	100,00

En transformant cette composition centésimale en équivalents, on reconnaît que la formule la plus simple de l'alcool serait C^2H^3O. On est convenu généralement de doubler cette formule et de représenter l'équivalent de l'alcool par $C^4H^6O^2$. Cette dernière formule satisfait mieux aux réactions chimiques; elle permet d'interpréter plus simplement les transformations que l'alcool éprouve sous l'influence des réactifs. Du reste, la formule $C^4H^6O^2$ correspond à 4 volumes de vapeur : cette condensation est celle que l'on observe le plus généralement.

Gay-Lussac a démontré le premier que l'alcool peut être considéré

comme un hydrate d'hydrogène bicarboné, et qu'en ajoutant 1 volume de vapeur d'eau à 1 volume d'hydrogène bicarboné, on obtient 1 volume de vapeur d'alcool :

1 volume de vapeur d'eau.....	= 0,622
1 volume d'hydrogène bicarboné.	= 0,985
Vapeur d'alcool...	= 1,607

Préparation de l'alcool dans les laboratoires. — L'alcool est le produit de la fermentation des sucres ou des liquides sucrés : on le retire, par la distillation, du vin, du cidre, de la bière et de toutes les liqueurs qui ont subi la fermentation alcoolique. L'alcool résultant de la distillation des liquides fermentés, sans addition d'aucune matière desséchante, retient toujours une certaine quantité d'eau qu'il faut lui enlever.

Pour préparer dans les laboratoires l'alcool anhydre ou absolu, on prend l'alcool à 85° ou 90° du commerce, on l'introduit dans une cornue de verre aux trois quarts remplie de petits fragments de chaux vive de la grosseur d'une noisette. L'alcool doit recouvrir entièrement la chaux. Après vingt-quatre heures de contact, la cornue est placée dans un bain-marie, dont l'eau est portée à l'ébullition à laquelle elle est maintenue jusqu'à ce qu'il ne distille plus d'alcool. Ce liquide, distillé une seconde et une troisième fois sur de nouvelles quantités de chaux caustique, peut être considéré comme absolument anhydre. Plusieurs autres oxydes, divers sels, tels que le sulfate de cuivre anhydre, le carbonate de soude, l'acétate de potasse fondu, et surtout le carbonate de potasse, peuvent aussi être employés à la déshydratation de l'alcool. Ce dernier sel, étant insoluble dans l'alcool, permet d'obtenir l'alcool anhydre sans avoir recours à la distillation.

On a remarqué depuis longtemps que l'alcool, conservé dans des vases poreux ou dans des vessies, s'y concentre à la longue. L'eau, par un effet d'endosmose, passe plus facilement à travers les membranes que l'alcool; mais ce dernier liquide ne peut être ainsi amené au delà de 95° à 98° centésimaux. Il enlève d'ailleurs à la vessie une substance grasse qui lui donne une odeur et une saveur désagréables.

Le chlorure de calcium ne peut être employé à concentrer l'alcool, parce qu'il forme avec ce liquide une combinaison qui se détruit par l'action de la chaleur, en laissant échapper à la fois de la vapeur aqueuse et de la vapeur alcoolique.

Il existe des appareils à distillation continue dans lesquels l'alcool subit successivement plusieurs rectifications qui l'amènent à un état de déshydratation presque complète.

Enfin l'alcool anhydre peut être obtenu en plaçant dans le vide un vase contenant de l'alcool aqueux, qu'on entoure de fragments de chaux. Ce dernier procédé trouve surtout une application utile dans le cas où l'on

a pour but d'obtenir à l'état de pureté des corps solubles dans l'alcool aqueux et insolubles dans ce liquide anhydre. (M. PÉLIGOT.)

La présence de l'eau dans l'alcool peut être constatée :

1° En mettant l'alcool en contact avec du sulfate de cuivre desséché : ce sel reste blanc lorsque l'alcool est anhydre ; il redevient bleu quand l'alcool est hydraté.

2° En agitant l'alcool avec de la benzine, qui perd sa limpidité au contact de l'alcool aqueux.

L'acide sulfurique concentré, qui dédouble facilement l'alcool en eau et en hydrogène bicarboné C^4H^4, comme l'indique l'équation suivante :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + 2SO^3 = 2(SO^3,HO) + \underbrace{C^4H^4}_{\text{Hydrogène bicarboné.}}$$

peut, dans certaines conditions, opérer une combinaison du même gaz avec les éléments de deux molécules d'eau, et régénérer ainsi l'alcool.

Si, après avoir rempli un ballon de 32 litres environ avec du gaz oléfiant pur, on y introduit 900 grammes d'acide sulfurique pur, quelques kilogrammes de mercure, et qu'on agite violemment le tout, l'acide sulfurique absorbe l'hydrogène bicarboné en prenant une coloration et une odeur analogues à celles d'un mélange d'acide sulfurique et d'alcool, et donne, lorsqu'il est distillé avec 6 fois son volume d'eau, un liquide qui, rectifié à plusieurs reprises et traité par le carbonate de potasse, fournit 52 grammes d'alcool identique avec celui qui provient de la fermentation du sucre.

Ce mode de production de l'alcool présente de l'intérêt, car il s'applique également aux divers alcools. Ainsi, le propylène dont nous parlerons plus loin, peut, sous l'influence de l'acide sulfurique, C^6H^6, régénérer l'alcool propylique. (M. BERTHELOT.)

USAGES. — Les usages de l'alcool sont extrêmement nombreux : on s'en sert dans les recherches de chimie organique pour dissoudre les résines, les alcaloïdes, et purifier les acides gras. L'industrie en consomme de grandes quantités dans la confection des vernis, de la pâte de caoutchouc destinée à former des tubes, des fils, des lames unies et ouvrées, dans le lustrage des bougies, la préparation du savon transparent et celle du collodion ; mélangé avec certaines essences, il forme les eaux aromatiques dites de Cologne ; il est employé pour obtenir l'éther, le gaz hydrogène bicarboné, l'acide acétique, pour conserver les pièces anatomiques, etc.

ACTION DE L'ALCOOL SUR LES SELS.

L'alcool forme avec plusieurs sels des combinaisons définies, généralement cristallisables, qui ont peu de stabilité.

Lorsqu'on fait dissoudre du chlorure de calcium dans l'alcool anhydre, il se produit un composé ayant pour formule $CaCl,2(C^4H^6O^2)$.

Il existe une combinaison de même nature entre l'alcool et le chlorure de strontium.

Le chlorure de manganèse se combine avec l'alcool et donne des cristaux qui renferment 52 pour 100 d'alcool.

Quand on met du perchlorure de fer en contact avec de l'alcool, la masse s'échauffe beaucoup, et donne un produit épais qui, soumis à la distillation, dégage de l'acide chlorhydrique, de l'éther, de l'éther chlorhydrique, et laisse un résidu de peroxyde de fer.

Les chlorures d'aluminium et d'antimoine s'unissent à l'alcool avec dégagement de chaleur, et forment des composés cristallisables qui, chauffés, donnent de l'éther et de l'éther chlorhydrique.

(M. KUHLMANN.)

L'alcool forme avec le chlorure de zinc une combinaison qui se décompose par l'action de la chaleur et dégage des quantités considérables d'éther C^4H^5O. Au moyen du chlorure de zinc, on peut éthérifier l'alcool avec autant de facilité que par l'acide sulfurique. En faisant agir, à une température de 200° environ, le chlorure de zinc sur l'alcool, on produit deux carbures d'hydrogène nouveaux. L'un est représenté par la formule C^8H^7, et bout à 100°; l'autre a pour composition C^8H^9. Son point d'ébullition est à 300°. La somme de ces deux carbures d'hydrogène représente l'hydrogène bicarboné. (M. MASSON.)

$$C^8H^7 + C^8H^9 = 4(C^4H^6).$$

L'alcool, mélangé avec du chlorhydrate d'ammoniaque et chauffé à 260° dans un tube fermé, s'éthérifie complétement. Si l'on élève la température jusqu'à 400°, l'alcool subit une décomposition complexe. Parmi les produits de cette décomposition, on trouve du chlorhydrate d'éthyliaque.

Une réaction de même nature s'opère à 360° entre l'alcool et l'iodhydrate d'ammoniaque. (M. BERTHELOT.)

Le bichlorure d'étain produit avec l'alcool un composé cristallin qui fond à 75°, et se décompose vers 140° en donnant de l'éther et de l'éther chlorhydrique.

Dans certaines circonstances, le bichlorure de mercure paraît former avec l'alcool une combinaison particulière.

L'azotate de chaux donne avec l'alcool un composé cristallisable qui contient 41 pour 100 d'alcool.

En faisant dissoudre de l'azotate de magnésie dans de l'alcool, on obtient des cristaux nacrés qui retiennent 73 pour 100 d'alcool.

(M. GRAHAM.)

L'azotate de peroxyde de mercure réagit sur l'alcool et donne naissance à un composé cristallin ayant pour formule $C^4H^5O,AzO^5,3AgO,AzO^5$.

(MM. SOBRERO et SELMI.)

Nous avons déjà vu que l'azotate d'argent et l'azotate de mercure,

chauffés en présence de l'alcool et de l'acide azotique, se changent en fulminates.

Les fluorures de bore et de silicium sont absorbés par l'alcool anhydre avec dégagement de chaleur. (GAY-LUSSAC et THENARD.)

Lorsqu'on distille la combinaison d'alcool et de fluorure de bore, on obtient de l'éther. (M. DESPOSSES.)

Suivant d'autres chimistes, le produit distillé est une combinaison de fluorure de bore et d'éther. (M. KUHLMANN.)

La combinaison d'alcool et de fluorure de silicium distille sans altération vers 160° et ne donne pas d'éther; lorsqu'elle est traitée par de la potasse, elle régénère de l'alcool pur.

L'action du bichlorure de platine sur l'alcool a été surtout étudiée par MM. Dœbereiner, Berzelius, Liebig et Zeise.

Lorsqu'on fait dissoudre dans l'alcool du bichlorure de platine $PtCl^2$, l'alcool éprouve une oxydation partielle : il se dégage de l'aldéhyde, de l'éther acétique, de l'éther chlorhydrique, et il reste dans la liqueur un composé $C^4H^4,PtCl^2$. Ce corps, soumis à l'action de certains oxydes, de la magnésie par exemple, forme du chlorure de magnésium et donne un corps qui a pour formule C^4H^4,PtO^2.

Si l'on traite le composé $C^4H^4,PtCl^2$ par de l'azotate d'argent, la moitié du chlore se précipite à l'état de chlorure d'argent, et il se produit un nouveau corps qui a pour formule $C^4H^4,PtCl$.

Le composé $C^4H^4,PtCl$ se combine avec le chlorure de potassium et le chlorhydrate d'ammoniaque, et forme les corps suivants :

$C^4H^4,PtCl,KCl,2HO.$
$C^4H^4,PtCl,AzH^3,HCl.$

ALDÉHYDE VINIQUE. $C^4H^4O^2$.

C^4	400,00	.....	54,54
H^4	54,00	.....	9,09
O^2	200,00	.....	36,37
	654,00		100,00

Ce corps a été découvert par M. Dœbereiner; mais c'est M. Liebig qui a fait connaître sa composition et ses principales propriétés. Le nom d'aldéhyde signifie alcool déshydrogéné. En effet, l'aldéhyde $C^4H^4O^2$ diffère de l'alcool $C^4H^6O^2$ par 2 équivalents d'hydrogène.

PROPRIÉTÉS. — L'aldéhyde est liquide, incolore, très-limpide, d'une odeur éthérée et suffocante; il bout à 21°. Sa densité est égale à 0,790. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther; il est combustible et brûle avec une flamme pâle. Il dissout le phosphore, le soufre et l'iode; le chlore et le brôme le transforment en *chloral* et en *bromal*. L'aldéhyde se change, au contact des alcalis, en une substance résineuse brune (*résine-aldéhyde*).

L'aldéhyde est remarquable par son affinité pour l'oxygène; il réduit plusieurs sels métalliques. Lorsqu'il est mis en contact avec l'azotate d'argent, il détermine presque immédiatement la décomposition du sel; le métal se précipite avec son éclat métallique, et vient tapisser l'intérieur des vases dans lesquels la réaction s'est faite. Cette propriété, qui est caractéristique, sert à reconnaître de petites quantités d'aldéhyde. L'aldéhyde peut absorber 1 équivalent d'oxygène et se transformer en *acide acéteux* qui a pour formule $C^4H^3O^2$,HO. L'acide acéteux se forme également lorsqu'on fait réagir l'oxyde d'argent sur l'aldéhyde; il est nommé quelquefois *acide aldéhydique*.

C'est encore cet acide qui a reçu le nom d'*acide lampique* ou *acide de la lampe sans flamme*, et qui prend naissance lorsque la vapeur d'alcool éprouve une combustion incomplète, sous l'influence des corps divisés, comme la mousse ou le fil de platine. L'acide acéteux peut absorber 1 équivalent d'oxygène et se transformer complétement en acide acétique.

L'alcool, soumis à l'influence d'agents oxydants, donne donc naissance aux corps suivants :

Alcool.....	$C^4H^6O^2$.
Aldéhyde.....	$C^4H^4O^2$.
Acide acéteux.....	$C^4H^4O^3$.
Acide acétique.....	$C^4H^4O^4$.

Dans la fabrication de l'acide acétique, lorsque l'alcool s'acidifie, il se forme probablement de l'aldéhyde et de l'acide acéteux qui donnent quelquefois au vinaigre une saveur particulière.

L'acide aldéhydique forme avec la potasse un sel blanc très-soluble dans l'eau.

L'aldéhydate d'ammoniaque cristallise en rhomboèdres aigus, d'un volume assez considérable. Ces cristaux fondent à 70° et distillent sans altération. Ils sont très-solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool et peu solubles dans l'éther.

Les sels d'argent sont réduits à l'état métallique par une dissolution bouillante d'aldéhydate d'ammoniaque.

Lorsqu'un mélange d'aldéhydate d'ammoniaque, d'acide chlorhydrique et d'acide cyanhydrique est abandonné à lui-même, il se dépose dans la liqueur une substance particulière, qui a été nommée *hydrocyanaldine*.

Le même mélange, chauffé au bain-marie, donne du chlorhydrate d'ammoniaque et une matière nouvelle, *l'alanine*. (M. STRECKER.)

L'aldéhydate d'ammoniaque, en se décomposant par l'action de la chaleur, donne naissance à une base particulière qui a reçu le nom de *tétrélallylamine*. (MM. HEINTZ et WISLICENUS.)

Quand on suspend dans un flacon qui contient une petite quantité d'alcool, une capsule remplie de noir de platine, la vapeur alcoolique éprouve,

sous l'influence du métal divisé, une oxydation lente, et se transforme en un liquide qui a reçu le nom d'*acétal*. L'acétal est formé par la combinaison de 2 équivalents d'éther avec 1 équivalent d'aldéhyde.

(M. Stas.)

Si l'on fait passer des vapeurs d'acide cyanique dans de l'aldéhyde anhydre, l'action est très-vive, et il se dégage de l'acide carbonique. En ayant soin de refroidir, on obtient un acide particulier qui a été nommé *acide trigénique* $C^8H^6Az^3O^3,HO$. (MM. Wœhler et Liebig.)

L'acide trigénique est à peine soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau ; la chaleur le décompose ; ses cristaux ont la forme de prismes.

Le trigénate d'argent a pour formule $AgO,C^8H^6Az^3O^3$.

A la température ordinaire, l'aldéhyde éprouve une transformation isomérique, et se change en un corps cristallisant en aiguilles blanches prismatiques, qui a été nommé *métaldéhyde*. Ce corps se volatilise à 120° sans éprouver la fusion. (M. Liebig.)

L'aldéhyde, exposé pendant un certain temps à la température de 0°, éprouve une nouvelle modification isomérique, et se transforme en un produit blanc, cristallin, qui a reçu le nom d'*élaldéhyde*.

L'élaldéhyde fond à 2°, est très-inflammable, ne brunit pas par l'action de la potasse, ne réduit pas les sels d'argent, et ne se combine pas avec les alcalis.

La potasse, en réagissant sur l'aldéhyde, donne du formiate, de l'acétate, et peut-être de l'aldéhydate de potasse. Il se produit en outre une huile particulière, d'une odeur piquante, qui se résinifie à l'air, et une résine d'un jaune orangé, soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau, à peine soluble dans les alcalis. (M. Weidenbusch.)

L'acide sulfurique et l'acide azotique ne paraissent exercer sur l'aldéhyde qu'une action de contact. L'aldéhyde pur, étendu de la moitié de son volume d'eau, et mis en contact, au-dessous de 0°, avec une trace d'acide sulfurique ou d'acide azotique, dépose de petites aiguilles qui paraissent consister en métaldéhyde de la modification insoluble. Le liquide surnageant contient un nouvel isomère de l'aldéhyde $C^{12}H^{12}O^6$, qui a été nommé *paraldéhyde*.

Ce corps est très-fluide, limpide, d'une odeur aromatique, d'une saveur âcre et brûlante ; sa densité est égale à 4,583. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement ; il est moins soluble dans l'eau ; son point d'ébullition est à 125° ; il s'acidifie à l'air et se convertit en aldéhyde par l'action de l'acide sulfurique.

L'aldéhyde forme, en présence de l'eau et de l'hydrogène sulfuré, une huile épaisse et limpide, d'une odeur d'ail fort pénétrante, qui est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle bout à 180°. Elle a pour formule $C^{12}H^{13}S^7$. L'acide sulfurique ou l'acide chlorhydrique, en réagissant sur ce corps, produisent de l'hydrogène sulfuré et une substance cristalline $C^4H^4S^2$, nommée *mercaptan acétylique*.

(M. Weidenbusch.)

Le mercaptan acétylique cristallise en aiguilles blanches, d'une odeur alliacée désagréable; il se sublime à 45°. Il est soluble dans l'alcool, dans l'éther, peu soluble dans l'eau. Quand on le met en contact avec l'acide sulfhydrique, il régénère le composé $C^{12}H^{13}S^7$ qui lui a donné naissance; si on le soumet à l'action d'une solution alcoolique d'azotate d'argent, il forme un précipité blanc qui, par la chaleur, laisse déposer du sulfure d'argent : l'alcool retient en solution un composé $C^{12}H^{12}S^6$, $2(AgO,AzO^5)$.

L'ammoniaque convertit le corps $C^{12}H^{13}S^7$ en un alcaloïde appelé *thialdine*. La thialdine se produit aussi par l'action de l'hydrogène sulfuré sur une dissolution alcoolique d'aldéhydate d'ammoniaque contenant un excès d'ammoniaque. L'hydrogène sélénié, en réagissant sur l'aldéhydate d'ammoniaque, donne la *sélénaldine*. (MM. Wœhler et Liebig.)

L'action du sulfure de carbone sur l'aldéhydate d'ammoniaque donne une troisième base appelée *carbothialdine*.

(MM. Liebig et Redtenbacher.)

L'aldéhyde est vivement attaqué par le perchlorure de phosphore : il se forme ainsi un produit chloré qui a pour formule $C^4H^4Cl^2$. Ce produit est isomère avec le chlorure d'éthylène (liqueur des Hollandais) et a reçu le nom de *chlorure d'éthylidène*. (MM. Wurtz, Geuther.)

Le chlorure d'éthylidène, en réagissant sur l'éthylate de soude, donne du chlorure d'aldéhydène C^4H^3Cl.

Les vapeurs d'aldéhyde, en réagissant sur le pentabromure de phosphore refroidi, donnent naissance à un composé bromé analogue, le *bromure d'éthylidène*, qui a pour formule $C^4H^4Br^2$.

Le bromure d'éthylidène, distillé avec de l'éthylate de soude, donne de l'acétal.

L'acide chlorhydrique, en passant dans un mélange de 1 partie d'aldéhyde et de 2 parties d'alcool, produit un composé chloré qui a pour formule $C^8H^9ClO^2$, et qui, distillé avec de l'éthylate de soude, donne de l'acétal. (MM. Wurtz et Frapoli.)

L'action d'un courant de gaz chlorhydrique bien desséché sur l'aldéhyde pur, placé dans un mélange réfrigérant, donne naissance à du *chlorure d'éthylidène* (M. Lieben), qui paraît être un hydrate du composé C^4H^3Cl obtenu par l'action de l'oxychlorure de carbone sur l'aldéhyde. (M. Harnitz-Harnitzki.)

Les deux dernières substances sont décomposées par l'eau seule, tandis que le chlorure d'éthylidène est beaucoup plus stable et de nature éthérée.

Cette substance paraît identique avec l'éther chlorhydrique chloré : elle présente la même composition centésimale que le chlorure d'éthylène. Ces deux substances, décomposées par une dissolution alcoolique de potasse, produisent un seul et même dérivé, l'éthylène monochloré C^4H^3Cl.

Le chlorure d'acétyle, en réagissant sur l'aldéhyde, donne naissance

à une combinaison que l'on rencontre encore parmi les produits de l'action du chlore sur l'aldéhyde et qui a pour composition $C^8H^7ClO^4$.

(M. Maxwell Simpson.)

Lorsqu'on chauffe au bain d'huile à 180°, dans un tube scellé, un mélange de 1 équivalent d'aldéhyde avec 2 équivalents d'acide acétique anhydre, on réalise une combinaison de ces deux corps, combinaison isomérique avec le glycol diacétique. Cette combinaison peut être isolée en soumettant à la distillation fractionnée le liquide brun qui reste dans le tube. Lorsque l'excès d'aldéhyde et d'acide acétique anhydre a passé à la distillation, la température s'élève rapidement de 140° à 160°, et les dernières portions passent à 170°. On lave à l'eau chaude tout ce qui a passé au-dessus de 140°; on déshydrate sur le chlorure de calcium et l'on rectifie. On obtient ainsi un liquide bouillant à 168°,8, doué d'une odeur à la fois alliacée et empyreumatique et d'une faible réaction acide. Ce produit paraît se décomposer par des distillations répétées. Chauffé avec de l'hydrate de potasse, il brunit en formant de l'acétate de potasse et en répandant l'odeur que dégage l'aldéhyde lui-même lorsqu'il se résinifie par l'action de la potasse. La baryte anhydre est sans action sur ce corps; mais lorsqu'on y ajoute un peu d'eau, le mélange brunit comme avec la potasse caustique. La nouvelle substance, chauffée avec l'ammoniaque et l'azotate d'argent, donne un dépôt d'argent métallique.

Sa composition est exprimée par la formule $C^{12}H^{10}O^6$. (M. Geuther.)

Si l'on chauffe à 100° dans un tube scellé un mélange d'aldéhyde et d'iodure d'éthyle, ce dernier n'est pas altéré; mais l'aldéhyde se transforme en une modification isomérique présentant tous les caractères du paraldéhyde. La substance qui est obtenue ainsi bout de 123° à 124°; elle possède une densité de vapeur triple de celle de l'aldéhyde.

Le cyanogène gazeux est absorbé en quantité considérable par l'aldéhyde bien refroidi. Si l'on abandonne ensuite cette solution de cyanogène dans l'aldéhyde, dans un tube scellé, à la température ordinaire, on trouve, au bout de quelque temps, l'aldéhyde converti en paraldéhyde. Le cyanogène n'a pas subi de transformation notable.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie et dans un tube scellé de l'aldéhyde avec une dissolution aqueuse et concentrée de formiate de potasse, il se forme deux couches. La couche inférieure est une couche de formiate de potasse inaltéré. La couche supérieure est formée d'un liquide jaune, un peu visqueux, possédant une odeur pénétrante, qui ne peut être distillé sans altération : ce liquide est constitué essentiellement par un seul corps dont la composition est exprimée par la formule $C^8H^6O^2$.

Cette substance à l'état pur constitue un liquide incolore, neutre, plus léger que l'eau et doué d'une odeur pénétrante. Ce liquide, exposé à l'air, s'épaissit. Il réduit l'oxyde d'argent; il est résinifié par la potasse et noirci par l'acide sulfurique. L'acide azotique l'attaque énergiquement avec dégagement de gaz et formation d'une matière résineuse. Chauffé au-dessus de 200° dans un tube scellé, il se transforme en

une masse noire, presque solide, que surnage une petite quantité d'eau.

Le corps $C^8H^6O^2$ se forme par la soustraction de l'eau des éléments de l'aldéhyde, sous l'influence d'une dissolution de formiate de potasse.

Un examen attentif des propriétés de la substance $C^8H^6O^2$ et des circonstances dans lesquelles elle se forme, conduit à penser qu'elle présente certaines relations de composition et de propriétés avec la résine-aldéhyde. (M. LIEBEN.)

PRÉPARATION. — L'aldéhyde se produit dans un grand nombre de circonstances : il existe parmi les produits de la préparation de l'éther azoteux ; il se forme dans la préparation du fulminate de mercure, dans les combustions incomplètes de l'alcool, dans les produits de la décomposition de l'alcool, et de l'éther par la chaleur; mais l'aldéhyde se forme surtout en distillant 6 parties d'acide sulfurique, 4 parties d'eau, 4 parties d'alcool et 6 parties de peroxyde de manganèse. La liqueur distillée est mélangée avec de l'éther ammoniacal ; il se forme une combinaison cristalline d'aldéhyde et d'ammoniaque, que l'on nomme *aldéhydate d'ammoniaque*, et qui a pour formule $C^4H^4O^2,AzH^3$. L'aldéhydate d'ammoniaque, distillé avec de l'acide sulfurique étendu, fournit de l'aldéhyde qui est rendu anhydre par une rectification sur du chlorure de calcium.

THIALDINE. $C^{12}H^{13}AzS^4$.

C^{12}	900,00		44,17
H^{13}	162,50		7,97
Az	175,00		8,58
S^4	800,00		39,28
	2037,50		100,00

La thialdine est une base cristallisable, d'une densité de 1,191 à 18°, réfractant fortement la lumière, volatile sans décomposition, fusible à 43°, fort peu soluble dans l'eau, très-soluble, au contraire, dans l'alcool et dans l'éther. Elle n'agit pas sur les couleurs végétales, mais se dissout aisément dans les acides et forme des sels cristallisables.

Lorsqu'on fait réagir à 100° l'oxyde d'argent humide sur la thialdine, cette base échange son soufre pour de l'oxygène et se convertit en *leucine*. (MM. CAHOURS, GOESSMANN.)

Les sels de thialdine, chauffés avec une solution d'azotate d'argent, se décomposent comme la thialdine même, en produisant du sulfure d'argent et un gaz inflammable qui présente les propriétés et l'odeur de l'aldéhyde.

La thialdine, calcinée avec de la chaux hydratée, donne de la quinoléine.

MM. Wœhler et Liebig ont examiné :

Le chlorhydrate de thialdine . $C^{12}H^{12}AzS^4,HCl$.
L'azotate de thialdine ..... $C^{12}H^{13}AzS^4,AzO^5,HO$.

SÉLÉNALDINE. $C^{12}H^{13}AzSe^4$.

La sélénaldine a une odeur faible et désagréable; elle est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, peu soluble dans l'eau ; elle s'altère au contact de l'air. (MM. Wœhler et Liebig.)

CARBOTHIALDINE. $C^5H^5AzS^2$.

C^5	375,00	.....	37,03
H^5	62,50	.....	6,17
Az.....	175,00	.....	17,28
S^2	400,00	.....	39,52
	1012,50		100,00

La carbothialdine est insoluble dans l'eau et dans l'éther, peu soluble à froid dans l'alcool, et très-soluble dans l'alcool bouillant.

Cette base, dissoute dans l'alcool, donne avec l'azotate d'argent, un précipité noir verdâtre qui s'altère peu à peu, et se convertit entièrement en sulfure d'argent. Le bichlorure de mercure précipite la carbothialdine en flocons blancs, épais et caillebottés. (MM. Liebig et Redtenbacher.)

HYDROCYANALDINE. $C^{18}H^{12}Az^4$.

C^{18}	1350,00	.....	61,36
H^{12}	150,00	.....	6,81
Az^4	700,00	.....	31,83
	2200,00		100,00

Cette substance est cristalline, incolore, inodore, insipide, fusible, volatile, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La dissolution d'hydrocyanaldine, chauffée en présence de la potasse, dégage de l'ammoniaque et dépose de la *résine-aldéhyde*. Elle ne précipite pas à froid l'azotate d'argent.

L'hydrocyanaldine ne paraît avoir aucune tendance à se combiner avec les acides. (M. Strecker.)

ALANINE. $C^6H^7AzO^4$.

C^6	450,00	.....	40,44
H^7	87,50	.....	7,86
Az.....	175,00	.....	15,73
O^4	400,00	.....	35,97
	1112,50		100,00

L'alanine a été découverte par M. Strecker.

Cette substance cristallise en prismes obliques à base rhomboïdale. Elle est fusible, inflammable, et brûle avec une flamme violette. Lorsqu'elle est soumise à la distillation, elle se sublime en partie et se dépose sous la forme d'aiguilles dans le col de la cornue.

L'alanine est assez soluble dans l'eau, moins soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. La dissolution aqueuse est neutre aux papiers réactifs et possède une saveur très-sucrée.

Quand on fait agir l'acide azoteux sur l'alanine, il se produit un liquide sirupeux, qui présente les caractères de l'acide lactique obtenu par la fermentation du sucre.

L'alanine s'unit facilement aux acides.

Nous donnons ici la composition de deux sels d'alanine :

Chlorhydrate d'alanine..	$C^6H^7AzO^4,HCl$.
Azotate d'alanine.....	$C^6H^7AzO^4,AzO^5,HO$.

On connaît aussi plusieurs combinaisons d'alanine avec les bases. L'alanate de cuivre a pour formule : $CuO,C^6H^6AzO^3,HO$.

TÉTRÉLALLYLAMINE. $C^{16}H^{13}AzO^4$.

Cette base se présente sous la forme d'une masse résineuse rouge-brun, vue par transparence, et rouge légèrement violette, vue par réflexion. Sa poudre est jaune; elle est plus soluble dans l'eau froide que dans l'eau chaude, et la dissolution mousse comme de l'eau de savon.

La tétrélallylamine est insoluble dans l'éther ; elle est très-soluble dans l'alcool, qui en acquiert une réaction alcaline.

Il est difficile de la débarrasser des dernières fractions d'eau ; car elle se décompose à 180°.

PRÉPARATION. — La tétrélallylamine est obtenue en décomposant l'aldéhydate d'ammoniaque au bain-marie à 100°, dans un ballon surmonté d'un long tube de condensation. Une bonne partie de l'ammoniaque se dégage, et il reste une masse résineuse qui représente la base à l'état impur. On fait dissoudre la masse impure dans l'acide sulfurique, et l'on précipite par l'alcool concentré ; le sel est mélangé de sulfate d'ammoniaque qui est éliminé au moyen de potasse : cette dernière dégage l'ammoniaque et précipite la nouvelle base en flocons bruns que l'on fait dissoudre dans l'alcool. En soumettant la dissolution à un courant d'acide carbonique, on précipite la potasse sans toucher à la base organique ; enfin on évapore, on fait sécher, et l'on traite par l'alcool absolu, qui ne dissout pas cette dernière et qui est pure quand elle a subi deux ou trois traitements analogues à celui qui vient d'être indiqué.

(MM. HEINTZ et WISLICENUS.)

ACÉTAL. ALDÉHYDE DIÉTHYLIQUE. $C^{12}H^{14}O^4$.

C^{12}	900,00		61,01
H^{14}	175,00		11,86
O^4	400,00		27,13
	1475,00		100,00

L'acétal est un des produits de l'oxydation de l'alcool.

L'acétal est liquide, incolore, d'une odeur agréable et d'une saveur caractéristique. Sa densité, prise à 22°,4, est de 0,821. Il bout entre 104° et 106°; la densité de sa vapeur est égale à 4,24. Il est inflammable et brûle avec une flamme brillante. L'eau en dissout 6 fois son volume. Il est miscible en toutes proportions avec l'alcool et l'éther.

Les corps oxydants transforment l'acétal en acide acétique.

Le chlore lui enlève successivement son hydrogène et donne une série de composés chlorés.

L'acétal, chauffé au contact de l'air avec une dissolution de potasse caustique, se convertit en *résine-aldéhyde*.

M. Stas, qui a donné le premier la véritable formule de l'acétal, l'a envisagé comme une combinaison d'une molécule d'aldéhyde avec 2 molécules d'éther.

Les expériences suivantes prouvent que l'acétal renferme en effet deux groupes éthyliques.

Lorsqu'on le traite par l'acide chlorhydrique concentré, il s'y dissout. La liqueur, abandonnée à elle-même, noircit au bout de quelques jours, et tient alors en dissolution une quantité notable d'éther chlorhydrique.

L'acétal, chauffé au bain d'huile dans un tube fermé, avec plusieurs fois son poids d'acide acétique monohydraté, donne de l'éther acétique dont il se forme plus de 1 équivalent pour 1 équivalent d'acétal.

L'acétal peut être envisagé comme la diéthyline du glycol, c'est-à-dire comme du glycol dans lequel 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 équivalents d'éthyle.

Si cette hypothèse est exacte, l'un et l'autre des groupes éthyliques doit pouvoir être remplacé par du méthyle. L'expérience a montré qu'il en est véritablement ainsi. En distillant un mélange d'alcool et d'esprit de bois avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, on obtient les composés $C^{10}H^{12}O^4$ et $C^8H^{10}O^4$.

PRÉPARATION. — Pour obtenir l'acétal, on dispose au-dessus d'une soucoupe contenant de l'alcool absolu des verres de montre remplis de noir de platine : la distance ménagée entre le noir de platine et la surface de l'alcool doit être seulement de quelques millimètres. Le tout est recouvert d'une cloche dont les bords reposent sur la soucoupe, afin que les vapeurs qui se condensent sur les parois puissent retomber

dans l'alcool. L'appareil est abandonné à lui-même dans un lieu dont la température est de 20° à 25°. Au bout de quelques jours, si l'on a eu le soin de renouveler de temps à autre l'air de la cloche, l'alcool est transformé en un liquide visqueux et acide, qui doit être rectifié sur du carbonate de potasse. Le produit de la distillation est mis en contact avec du chlorure de calcium qui détermine la séparation d'une certaine quantité d'acétal.

L'acétal est purifié par la rectification sur du chlorure de calcium.

(M. STAS.)

L'acétal se forme en quantité notable lorsqu'on distille l'alcool avec un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique. On emploie, pour faire cette opération, les proportions indiquées par M. Liebig : 3 parties de peroxyde de manganèse, 3 parties d'acide sulfurique, 2 parties d'eau et 2 parties d'alcool. Lorsque l'effervescence produite dans les premiers moments de la réaction s'est calmée, on distille et l'on recueille 3 parties de liquide. Les produits de plusieurs opérations ayant été réunis, l'aldéhyde et l'acétal en sont extraits de la manière suivante. Le liquide est introduit dans un grand ballon surmonté d'un tube à boules et mis en communication avec un réfrigérant de Liebig. On distille et l'on recueille à part ce qui passe au-dessous et au-dessus de 80°. La distillation est arrêtée dès que le thermomètre marque 95°.

La première portion est mise en contact pendant quelques heures avec du chlorure de calcium pulvérisé, puis distillée au bain-marie. Ce qui passe avant 60° est employé pour la préparation de l'aldéhyde. Le liquide qui distille entre 60° et 80° est recueilli ensuite et mélangé avec une solution concentrée de chlorure de calcium. Il se sépare une couche abondante d'un liquide éthéré qui est mis de côté. Dans le ballon, on trouve quelquefois au-dessus de la solution sirupeuse de chlorure de calcium une certaine quantité du même liquide éthéré : ce liquide est réuni au précédent.

La seconde portion du liquide primitif, qui a passé entre 80° et 95°, est soumise de nouveau à la distillation. Le premier tiers du liquide est seul recueilli, puis mis en contact avec du chlorure de calcium. Au bout de quelques heures, on rectifie au bain-marie, et l'on continue cette opération tant que le liquide qui passe, est troublé par une solution concentrée de chlorure de calcium. La couche éthérée est séparée et réunie aux liquides éthérés précédemment obtenus.

Ces liquides éthérés, séparés par le chlorure de calcium, renferment de l'aldéhyde, beaucoup d'éther acétique et de l'acétal. Ce dernier produit, malgré son point d'ébullition assez élevé, est entraîné avec les autres substances plus volatiles que lui. Pour l'en séparer, on agite avec précaution le liquide avec une solution de potasse caustique qui résinifie l'aldéhyde et décompose la majeure partie des éthers composés, à cause de l'élévation de température qui se produit. Au bout de quelques heures de contact, le liquide brun qui surnage la dissolution de

potasse, considérablement augmentée de volume, est décanté et distillé. Le produit de la distillation est mélangé avec une solution de chlorure de calcium qui en sépare une couche d'un liquide éthéré renfermant beaucoup d'acétal. La purification en est achevée en l'enfermant dans un tube avec deux fois son volume de potasse caustique, en plaçant le tube horizontalement dans un bain-marie, et en le chauffant pendant vingt-quatre heures.

Pendant cette opération, il diminue encore de volume et se colore légèrement en brun. Après le refroidissement, il est séparé, puis distillé; le produit distillé est agité avec une solution de chlorure de calcium, séparé du liquide éthéré qui surnage, et mis en digestion pendant quelque temps avec du chlorure de calcium grossièrement pulvérisé. Quand on le rectifie après l'avoir décanté, la plus grande partie, qui est de l'acétal, passe entre 100° et 105°. (M. Wurtz.)

L'acétal peut encore être obtenu en traitant l'éthylate de soude par le bromure d'éthylidène. La réaction s'accomplit avec une grande énergie.

La difficulté de l'expérience consiste dans la préparation du bromure d'éthylidène. Ce corps prend naissance lorsqu'on fait arriver des vapeurs d'aldéhyde dans du pentabromure de phosphore refroidi. Il se forme du bromoxyde de phosphore et du bromure d'éthylidène. Il ne faut point essayer de séparer ces deux corps par distillation fractionnée : le bromure organique se décomposerait. Le bromoxyde est séparé en introduisant dans le mélange des morceaux de glace avec lesquels il est agité et qui sont renouvelés à mesure qu'ils fondent; on obtient ainsi un liquide jaune, dense, insoluble dans l'eau, se décomposant rapidement au contact de ce liquide, pour peu que la température s'élève, et qu'il est impossible, en raison de cette facile altération, non-seulement de préparer à l'état de pureté, mais même de conserver sans décomposition. Il noircit au bout de quelques jours. Ce liquide renferme du bromure d'éthylidène mélangé avec une certaine quantité de bromoxyde de phosphore et un composé plus riche en carbone, résultant, soit de la décomposition spontanée, soit de l'action de l'eau.

Lorsque ce composé, ou plutôt ce mélange, est ajouté par petites portions à de l'éthylate de soude sec et renfermé dans un ballon refroidi à — 12°, une réaction très-vive se manifeste : une petite quantité d'acétal peut être séparée par distillation du produit de cette réaction.

La production de l'acétal réussit mieux au moyen du procédé suivant : On ajoute à de l'aldéhyde deux fois son volume d'alcool absolu ; on place dans un mélange réfrigérant le vase renfermant le liquide, et l'on y fait passer jusqu'à refus un courant de gaz chlorhydrique. L'opération terminée, on trouve deux couches dans le vase, une couche éthérée supérieure et une couche aqueuse inférieure, saturée d'acide chlorhydrique, qui est rejetée. Cette dernière noircit au bout de quelques heures.

Le liquide éthéré, distillé sur du marbre en poudre, commence à passer

vers 56°; mais le point d'ébullition s'élève continuellement jusqu'au delà de 100°. A chaque distillation, le produit se décompose : il se dégage de l'acide chlorhydrique et il reste un résidu charbonneux assez considérable.

Lorsqu'on chauffe le chlorure C^8H^9ClO impur, ainsi obtenu, pendant trois à quatre heures au bain-marie et en vase clos avec de l'éthylate de soude, et qu'on distille le produit au bout de ce temps, on obtient un liquide sirupeux. Une solution de chlorure de calcium, agitée avec ce liquide, en sépare une couche abondante d'acétal qu'il est très-facile de purifier par distillation sur du chlorure de calcium en poudre et finalement sur du sodium. (MM. Wurtz et Frapoli.)

L'expérience, ainsi que nous l'avons dit précédemment, a montré que, dans l'acétal, l'un et l'autre des groupes éthyliques peut être remplacé par du méthyle, et que, en distillant un mélange d'alcool et d'esprit de bois avec de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, on obtient les composés $C^{10}H^{12}O^4$ et $C^8H^{10}O^4$.

Ces composés sont préparés et purifiés de la manière suivante :

On introduit dans une cornue spacieuse 300 parties d'acide sulfurique, 300 parties d'eau, 200 parties de peroxyde de manganèse, et l'on y ajoute un mélange de 110 parties d'alcool et 90 parties d'esprit de bois. Quand l'effervescence produite par la première réaction s'est calmée, on distille de manière à recueillir une quantité de liquide égale à celle du mélange spiritueux qui a été employé. On rectifie ce liquide en ayant soin de recueillir séparément ce qui passe au-dessus et au-dessous de 68°. La distillation est arrêtée à 85°. Les deux portions ainsi obtenues sont traitées comme nous l'avons indiqué pour la préparation de l'acétal, avec cette différence cependant qu'il faut renoncer à extraire l'aldéhyde de la partie la plus volatile. Après avoir rectifié, puis agité avec une solution de chlorure de calcium, le liquide traité à deux reprises par la potasse caustique, on obtient un produit éthéré, d'une odeur particulière, qui renferme une trace de méthylal, de l'acétal et les composés intermédiaires. Ces derniers sont séparés à l'aide de la distillation fractionnée. On remarque, pendant cette opération, que le thermomètre, qui monte presque immédiatement à 60°, se maintient pendant quelque temps entre 60° et 70°, et qu'une autre portion notable du liquide passe entre 80° et 90°.

Après avoir purifié par de nouvelles distillations fractionnées, les portions de liquide qui ont passé entre ces limites de température, on obtient un produit bouillant vers 65° et un autre bouillant vers 85°.

La composition du premier peut être représentée par la formule $C^8H^{10}O^4$. Il est formé par un liquide mobile et incolore, d'une odeur éthérée, pénétrante et rappelant celle des composés méthyliques. Sa densité à 0° est de 0,8555. Il se dissout dans une grande quantité d'eau. Il brûle avec une flamme blanche, bordée de bleu et assez éclairante.

Le produit bouillant vers 85° a pour composition $C^{10}H^{12}O^4$. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 3,475.

L'acétal méthylé, ou méthylacétal, est un liquide très-mobile, d'une odeur éthérée pénétrante, et analogue à celle de l'acétal lui-même. Il se dissout dans l'alcool en toutes proportions et dans environ quinze fois son volume d'eau. L'eau, et surtout la solution aqueuse de chlorure de calcium, précipitent la solution alcoolique; lorsque l'alcool y prédomine, l'eau ne précipite plus rien de cette solution.

La densité de l'acétal méthylé à zéro a été trouvée de 0,8535. Il est inflammable et brûle avec une flamme éclairante. La potasse caustique ne le décompose pas. (M. Wurtz.)

ACÉTONE.

Nous avons déjà fait observer que les acétones qui sont obtenues par la distillation des acides, se rapprochent des aldéhydes par plusieurs de leurs propriétés, et qu'elles peuvent être considérées comme les éthers des aldéhydes. Nous avons ajouté que dans cette hypothèse, l'acétone serait de l'acétylméthyle et devrait être obtenu par l'action du chlorure d'acétyle sur le zinc-méthyle : c'est ce qui a lieu en effet.

Lorsqu'on fait réagir le chlorure d'acétyle sur le zinc-méthyle, une réaction énergique se produit; il se dégage de l'hydrure de méthyle, et l'on obtient une liqueur sirupeuse d'un rouge foncé. On ajoute de l'eau et l'on distille. Le produit distillé est formé de deux couches. La couche supérieure est en quantité très petite : sa nature n'a pas été déterminée. La couche inférieure aqueuse, traitée par le chlorure de calcium, donne de l'acétylméthyle (acétone), qui est séché sur du chlorure de calcium et purifié par distillation fractionnée.

Le produit pur possède la composition et les propriétés de l'acétone (M. Freund), dont nous avons déjà examiné les principaux caractères lorsque nous avons considéré l'acétone comme dérivé de l'acide acétique (tome IV, p. 216).

L'acétone, traitée par le sodium, puis soumise à la distillation, donne une huile jaunâtre, très-épaisse, qui se prend au bout de deux heures en une masse cristalline. Cette substance peut être purifiée par dissolution dans une petite quantité d'eau bouillante. Elle se sépare de cette solution en belles tables carrées parfaitement isolées et transparentes. Ces cristaux renferment de l'eau de cristallisation, qu'ils perdent avec leur transparence lorsqu'ils sont exposés pendant quelques instants à l'air. Il est impossible de les dessécher au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique; car ils se volatilisent dans ces conditions : ils ont été desséchés par plusieurs expressions entre des feuilles de papier.

Leur composition est exprimée par la formule $C^6H^{12}O^8$.

Ils contiennent donc de l'acétone ou une modification isomérique de l'acétone, combinée avec 6 équivalents d'eau de cristallisation. Ces cristaux ne peuvent pas être déshydratés en les laissant séjourner sur de

l'acide sulfurique, ou en les distillant sur du chlorure de calcium. Ils semblent d'ailleurs absorber les éléments de l'eau qu'ils renferment au moment où l'acétone se décompose par l'action du sodium, et non lorsqu'on les fait cristalliser dans l'eau. (M. FITTIG.)

ACTION DE LA CHAUX CAUSTIQUE SUR L'ACÉTONE.

MM. Lœwig et Weidmann ont étudié les produits de la décomposition de l'acétone sous l'influence des alcalis. D'après ces chimistes, le principal produit de la réaction est un corps oléagineux, bouillant au-dessus de 200°, renfermant $C^{12}H^{9}O$, qu'ils ont désigné sous le nom d'*huile de xylite*. Des expériences plus récentes ont montré qu'il se forme, par l'action prolongée de la chaux caustique sur l'acétone, une huile bouillant au-dessus de 200° (M. VOELCKEL). L'action de la chaux sur l'acétone paraît du reste donner naissance à divers produits qui peuvent être séparés par la méthode des distillations fractionnées.

L'acétone est abandonnée pendant plusieurs semaines au contact de la chaux vive. Le liquide est soumis au bout de ce temps à la distillation fractionnée et fournit un produit passant de 100° à 250°. Plusieurs distillations fractionnées permettent d'isoler d'abord un produit bouillant à 129°, qui est identique avec l'oxyde de mésityle. Il constitue un liquide incolore, limpide, doué d'une forte odeur de menthe poivrée et d'une saveur piquante. Il brûle avec une flamme éclairante ; il est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité à 23° est de 0,848 ; son point d'ébullition est situé à 131°.

Sa composition est représentée par la formule $C^{12}H^{10}O^{2}$.

Sa densité de vapeur a été trouvée de 3,673. L'acide azotique résinifie l'oxyde de mésityle. Le chlore forme avec cette substance des produits de substitution.

L'oxyde de mésityle ne se combine pas avec les bisulfites alcalins, ce qui le distingue nettement de son isomère, la dumasine.

En soumettant à la distillation fractionnée la portion, bouillant au-dessus de 200°, du liquide formé par l'action de la chaux sur l'acétone, on obtient un produit oléagineux, bouillant vers 220°, dont la composition est exprimée par la formule $C^{18}H^{14}O^{2}$. Ce corps, qui est peut-être identique avec la phorone, est formé comme l'oxyde de mésityle par la déshydratation de l'acétone.

L'acétone, en se déshydratant sous l'influence de l'acide sulfurique ou de la chaux, forme la série des produits suivants :

			Points d'ébullition.	
Oxyde de mésityle.	$C^{12}H^{10}O^{2}$	= 2(Acétone) — 2HO	131°	(FITTIG).
Mésitylène.	$C^{18}H^{12}$	= 3(Acétone) — 6HO	155° à 160°	(HOFMANN).
Phorone?.....	$C^{18}H^{14}O^{2}$	= 3(Acétone) — 4HO	210° à 220°	(FITTIG).
Naphte de xylite ..	$C^{14}H^{22}O^{6}$	= 4(Acétone) — 2HO	110° à 120°	(VOELCKEL).
Huile de xylite....	$C^{24}H^{18}O^{2}$	= 4(Acétone) — 6HO	au-dessus de 200°	(LOEWIG et WEIDMANN).

ACTION DU CHLORE SUR L'ACÉTONE.

L'acétone parfaitement pure et anhydre, soumise à l'action du chlore à la lumière diffuse, absorbe ce gaz avec une telle énergie, qu'il faut refroidir le liquide au commencement de l'opération. On fait passer le chlore tant qu'il réagit à la température ordinaire, et l'on obtient un liquide oléagineux, jaune verdâtre, qui est lavé à l'eau, déshydraté par le chlorure de calcium et distillé. Ce liquide, qui distille entièrement entre 110° et 175°, donne par la rectification un produit passant vers 120° et dont la composition peut être représentée par la formule $C^6H^4Cl^2O^2$.

Cette substance est l'acétone bichlorée (chloral mésitique, M. Kane.) Sa densité à 21° est de 1,236. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4,32.

L'acétone bichlorée est décomposée par les alcalis caustiques avec dégagement de chaleur et formation de chlorures et de substances brunes résineuses. Elle se combine avec les bisulfites alcalins en formant des composés cristallins.

PRODUITS QUI ACCOMPAGNENT L'ACÉTONE DANS LA DISTILLATION DES ACÉTATES.

L'acétone n'est pas le seul produit qui se forme dans la distillation des acétates.

Lorsqu'on soumet à la distillation fractionnée de grandes quantités d'acétone du commerce, on peut en isoler divers liquides possédant un point d'ébullition plus élevé que celui de l'acétone. Pour obtenir ces liquides aisément et en quantité suffisante, il convient d'opérer sur l'huile brune qui se forme dans la préparation en grand de l'acétone et qui surnage les produits aqueux. Un grand nombre de distillations fractionnées ont permis de séparer de cette huile les trois produits suivants :

		Points d'ébullition.
Méthylacétone	$C^8H^8O^2$	de 75° à 77°.
Éthylacétone	$C^{10}H^{10}O^2$	de 90° à 95°.
Dumasine	$C^{12}H^{10}O^2$	de 120° à 125°.

MÉTHYLACÉTONE. $C^8H^8O^2$.

La méthylacétone est un liquide incolore, doué d'une odeur analogue à celle de l'acétone, miscible en toutes proportions à l'eau et à l'alcool, bouillant entre 75° et 77°, et possédant à 19° une densité de 0,838.

Cette substance forme avec le bisulfite de soude une combinaison définie.

ÉTHYLACÉTONE. $C^{10}H^{10}O^2$.

L'éthylacétone est un liquide limpide, doué d'une faible odeur d'acétone, difficilement soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, bouillant

entre 90° et 95°, et possédant à 19° une densité de 0,842. Ce liquide se mêle au bisulfite de soude avec dégagement de chaleur et donne ainsi une combinaison qui se dépose bientôt sous forme de paillettes nacrées.

DUMASINE. $C^{12}H^{10}O^2$.

Cette substance a été découverte par sir R. Kane. Elle a été observée de nouveau par M. Heintz, qui lui a assigné la formule $C^{12}H^{10}O^2$.

La dumasine est liquide, plus légère que l'eau, dans laquelle elle ne se dissout pas. Elle est miscible en toutes proportions avec l'alcool. Son point d'ébullition est situé entre 120° et 125°.

Lorsqu'on agite la dumasine pendant quelque temps avec une dissolution concentrée de bisulfite de soude, elle finit par se prendre en une masse cristalline, qui constitue une combinaison des deux corps. Cette combinaison se dissout dans l'eau froide; mais l'eau chaude en sépare instantanément la dumasine.

L'acide azotique transforme la dumasine en acide oxalique. Lorsqu'on la distille avec un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide chlorhydrique, il passe une huile incolore, plus dense que l'eau, bouillant entre 150° et 155° et renfermant $C^{12}H^8Cl^2O^2$. (M. Fittig.)

ACTION DE L'AMALGAME DE SODIUM SUR L'ALDÉHYDE ET SUR L'ACÉTONE.

L'action de l'amalgame de sodium sur l'aldéhyde et sur l'acétone présente des résultats remarquables.

En effet il est facile, avec l'amalgame de sodium, de convertir l'aldéhyde en alcool. L'expérience réussit dans les plus mauvaises conditions, c'est-à-dire en mettant simplement une solution aqueuse et étendue d'alcool au contact de l'amalgame de sodium. La soude, formée dans ce cas, résinifie une portion de l'aldéhyde, mais une autre portion de ce corps se convertit en alcool.

La quantité d'alcool formée est notable lorsqu'on a soin d'ajouter à la liqueur, convenablement refroidie, de l'acide chlorhydrique par petites portions, de manière que le liquide conserve toujours une légère réaction acide. Dans ce cas, la transformation s'accomplit rapidement.

La réaction terminée, si l'on soumet le produit à la distillation, on ne retrouve plus une trace d'aldéhyde; mais on peut séparer des premiers produits qui ont passé, à l'aide du carbonate de potasse sec, une couche d'un liquide qui renferme une quantité notable d'alcool. Celui-ci passe d'abord lorsqu'on rectifie le produit, mais, à la fin, le thermomètre s'élève peu à peu au-dessus de 90°, et il reste une petite quantité d'un liquide offrant l'odeur et la saveur de l'acraldéhyde de M. Bauer ou du corps obtenu par M. Lieben par l'action de certains sels sur l'aldéhyde.

(M. Wurtz.)

L'amalgame de sodium, en réagissant sur l'acétone, la transforme en un alcool qui paraît identique avec l'alcool propylique.

(M. Friedel.)

ACIDE ACÉTIQUE.

Nous avons donné, en examinant précédemment les propriétés des acides organiques, les propriétés de l'acide acétique qui se produit par l'oxydation de l'alcool ainsi que de l'aldéhyde.

Nous examinerons encore ici quelques-uns de ses dérivés.

ACIDE THIACÉTIQUE. $C^4H^3OS^2,HO$.

L'acide thiacétique constitue un liquide incolore, doué d'une odeur désagréable, piquante et rappelant en même temps celle de l'acide acétique et celle de l'hydrogène sulfuré. Sa densité est de 1,074 à 10°. Il ne se solidifie pas à 17°. Son point d'ébullition est à 93°. Sa densité de vapeur, déterminée à 180°, a été trouvée égale à 2,465 : elle est égale à 3,04 à 130°, c'est-à-dire à une température assez rapprochée de son point d'ébullition.

L'acide thiacétique se dissout dans l'eau, surtout lorsqu'elle est chaude, et mieux encore dans l'alcool. Lorsqu'on le maintient pendant longtemps à une température de 180° à 200°, il éprouve une décomposition partielle : il se sépare du soufre et il se dégage de l'hydrogène sulfuré.

Le chlore décompose l'acide thiacétique avec dégagement de chaleur et en formant du chlorure de soufre, de l'acide chlorhydrique et du chlorure d'acétyle.

L'acide azotique le décompose à une douce chaleur avec explosion. L'acide sulfurique concentré le décompose, avec production de chaleur, dégagement d'hydrogène sulfuré, et plus tard d'acide sulfureux, et avec dépôt de soufre.

Les *thiacétates* sont obtenus en dissolvant les oxydes et les carbonates dans l'acide libre ; ils peuvent également se produire par double décomposition au moyen du thiacétate de baryte et des sulfates solubles.

Les *thiacétates de potassium, de sodium, de baryum, de strontium, de calcium,* sont solubles dans l'eau et cristallisables.

Lorsqu'on traite l'acide thiacétique par l'oxyde de mercure, la masse s'échauffe à tel point, qu'une portion de l'acide se volatilise et que le sel de mercure formé se réduit partiellement en sulfure ; on obtient du thiacétate de mercure, sous la forme d'un précipité blanc, très-abondant, en ajoutant du sublimé corrosif à une solution de thiacétate de potasse.

La réaction de l'aniline sur l'acide thiacétique donne naissance à de l'acétanilide et à un dégagement d'hydrogène sulfuré.

L'acide thiacétique a été obtenu en traitant l'acide acétique concentré par le pentasulfure de phosphore : il est à l'acide acétique ce que le mercaptan est à l'alcool. (MM. Kékulé, Ulrich.)

PEROXYDE D'ACÉTYLE.

Le peroxyde d'acétyle est un liquide visqueux, doué d'une saveur très-âcre : la plus petite goutte, déposée sur la langue, y développe le goût du piment. Ce liquide, délayé dans de l'eau, décolore instantanément le sulfate d'indigo ; il suroxyde le protoxyde de manganèse et transforme le cyanoferrure de potassium en cyaniferrure. Traité par l'eau de baryte, il forme du bi-oxyde de baryum et de l'acétate de baryte. Une seule goutte de peroxyde d'acétyle, chauffée sur un verre de montre, le brise avec une violente explosion.

Sa composition est représentée par la formule $C^4H^3O^4$.

Le peroxyde d'acétyle est préparé en mélangeant des quantités équivalentes d'acide acétique anhydre et de peroxyde de baryum délayé dans l'éther anhydre. Ce mélange, qui donne lieu à un dégagement de chaleur, doit se faire graduellement. La solution éthérée, séparée de l'acétate de baryte par filtration, est distillée au bain-marie, et le résidu est lavé avec de l'eau à plusieurs reprises. On obtient ainsi un liquide visqueux qui constitue le peroxyde d'acétyle. (M. Brodie.)

ÉTHER VINIQUE. C^4H^5O.

C^4	300,00		64,86
H^5	62,50		13,51
O	100,00		21,63
	462,50		100,00

Propriétés. — L'éther est incolore, très-fluide, d'une odeur forte et d'une saveur brûlante. Il est tout à fait neutre. Sa densité, à la température de 12°, est de 0,7237. Son pouvoir réfringent est considérable. Il ne conduit pas l'électricité. Il entre en ébullition à 35°,6. (Gay-Lussac.)

L'éther produit un grand froid en s'évaporant ; la température s'abaisse de plusieurs degrés au-dessous de zéro. Un froid considérable peut solidifier l'éther. La densité de sa vapeur est de 2,565. 2 volumes de vapeur représentent 1 équivalent d'éther. La vapeur d'éther est lourde ; il arrive fréquemment qu'en tombant sur des corps enflammés ou des charbons rouges, elle prend feu et peut devenir la cause d'accidents graves.

L'éther produit en brûlant une belle flamme blanche, fuligineuse, beaucoup plus éclairante que celle de l'alcool.

La vapeur d'éther, mélangée avec l'oxygène ou avec l'air, forme un véritable mélange détonant.

L'éther se dissout dans 10 parties d'eau, et en toute proportion dans l'alcool. L'eau saturée d'éther est plus lourde que ce liquide, et quand on mêle avec 10 parties d'eau plus d'une partie d'éther, on voit surnager au-dessus de l'eau saturée d'éther une couche bien distincte d'éther qui

contient elle-même une certaine quantité d'eau. L'éther du commerce est souvent altéré par de l'alcool; on reconnaît facilement la présence de ce dernier liquide en mêlant dans un tube gradué l'éther avec une petite quantité d'eau qui dissout surtout l'alcool et diminue le volume de l'éther impur dans des proportions beaucoup plus considérables que s'il était pur.

L'oxygène, à la température ordinaire, acidifie lentement l'éther; l'oxydation est plus rapide par l'intervention de la chaleur. Si l'on suspend, au-dessus d'une lampe qui contient de l'éther, un fil de platine très-fin, on forme ce qu'on appelle une *lampe sans flamme :* le fil de platine devient incandescent; par sa présence, il détermine l'oxydation de l'éther, et cette action chimique développe assez de chaleur pour faire rougir le fil métallique. Il se forme dans ce cas de l'acide acétique, de l'aldéhyde et de l'acide aldéhydique.

On décompose facilement l'éther en le faisant passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge : il se produit alors des carbures d'hydrogène et de l'aldéhyde.

L'éther dissout $\frac{1}{80}$ de soufre et $\frac{1}{37}$ de phosphore. L'action prolongée du phosphore sur l'éther donne naissance à des corps organiques phosphorés. (M. Zeise.)

L'iode et le brôme se dissolvent avec facilité dans l'éther. En réagissant sur l'éther, l'acide sulfurique produit de l'acide sulfovinique.

L'acide azotique décompose l'éther à chaud et donne de l'acide carbonique, de l'acide acétique et de l'acide oxalique.

Si l'on soumet à la distillation de l'éther saturé de gaz acide chlorhydrique, on obtient de l'éther chlorhydrique.

Le potassium et le sodium attaquent lentement l'éther et dégagent de l'hydrogène.

L'éther absorbe le gaz ammoniac et dissout certains chlorures métalliques, tels que ceux de zinc, de mercure, d'or, etc. M. Kuhlmann a obtenu une combinaison cristalline d'éther et de perchlorure de fer. L'éther forme également des composés définis en s'unissant à d'autres chlorures.

Préparation. — L'éther se produit dans un grand nombre de circonstances; sa formation a été surtout signalée dans les produits de l'action réciproque de l'alcool et des acides sulfurique, phosphorique, arsénique, du fluorure de bore, des chlorures de zinc et d'étain, et du potassium, etc.

De tous ces corps, celui qui transforme le plus facilement l'alcool en éther, est l'acide sulfurique concentré; aussi l'emploie-t-on pour ainsi dire exclusivement dans cette préparation.

On obtient l'éther en faisant réagir l'acide sulfurique sur l'alcool à l'aide de la chaleur. L'opération se fait avec facilité dans l'appareil de Scottmann (*fig.* 18), pharmacien de Berlin.

Cet appareil se compose : 1° d'une grande cornue de verre, tubulée, que l'on enterre dans un bain de sable jusqu'à la hauteur où le mélange doit s'élever dans la cornue; 2° d'une allonge qui éloigne la cornue du

réfrigérant ; 3° d'un ballon qui reçoit le bout de l'allonge et dont le col est adapté, au moyen d'un bouchon, à un réfrigérant (le serpentin d'un alambic ordinaire peut être avantageusement employé). A une certaine distance de la cornue se trouve un grand flacon rempli d'alcool, qui porte latéralement à sa base une tubulure : cette tubulure doit être plus élevée que celle de la cornue. La tubulure du flacon reçoit un tube qui est mis

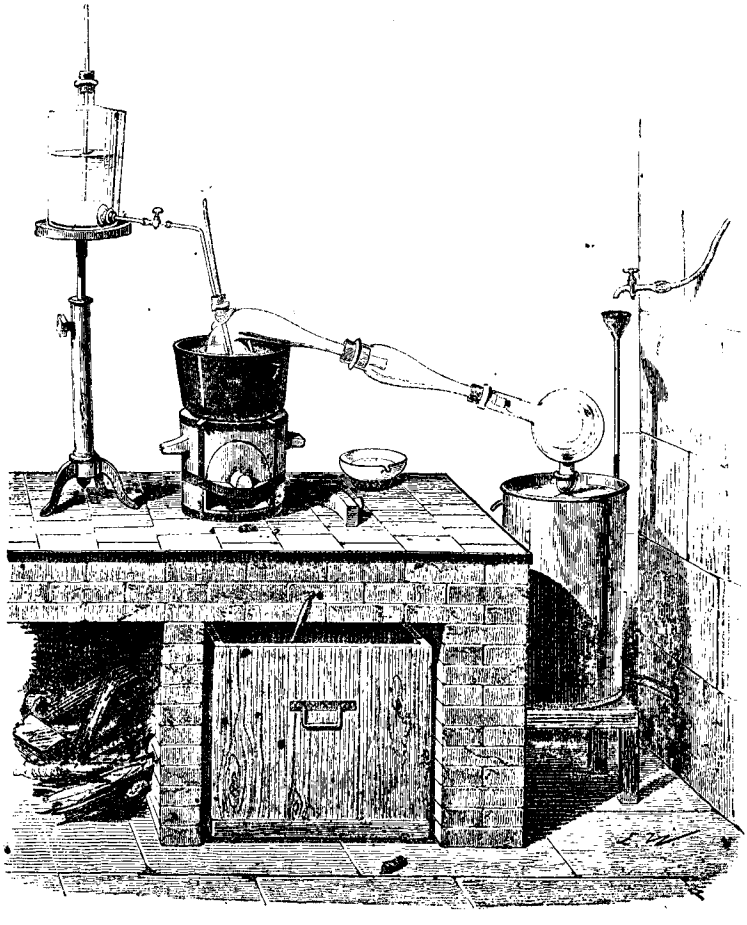


Fig. 18.

en communication avec la cornue et pénètre, par la tubulure de celle-ci, dans le mélange d'acide sulfurique et d'alcool qui doit fournir l'éther. L'appareil étant disposé, on mêle dans une terrine l'alcool avec l'acide sulfurique, en ayant la précaution d'y introduire d'abord l'alcool et d'y verser peu à peu l'acide en agitant sans cesse. Ce mélange, après son refroidissement, est introduit dans la cornue : on l'y porte à l'ébullition ; on ouvre ensuite le robinet adapté au tube de verre, et l'on fait arriver

continuellement de l'alcool dans la cornue, de manière que ce liquide remplace, pendant toute la durée de l'opération, la portion du produit qui a été distillée.

Les proportions d'alcool et d'acide sulfurique qui réussissent le mieux, dans la préparation de l'éther, sont les suivantes :

Alcool à 32° centésimaux. .	70 parties.
Acide sulfurique concentré.	100 parties.

(M. Soubeiran.)

On introduit dans la cornue un thermomètre qui est maintenu à 140° pendant la durée de l'opération. Le même acide sulfurique peut servir pendant plusieurs jours à la conversion de l'alcool en éther.

L'éther qui a distillé est mêlé d'eau, d'alcool, d'une petite quantité d'huile douce de vin, d'acide sulfurique et d'acide sulfovinique. Il est mis en digestion pendant vingt-quatre heures avec une dissolution de potasse ou de soude caustique, en ayant soin d'agiter de temps en temps le mélange. L'éther vient surnager la dissolution alcaline, et peut être rectifié par une ou par deux nouvelles distillations sur de la chaux vive.

Quand on ne veut préparer qu'une petite quantité d'éther à la fois, on peut employer une simple cornue de verre communiquant avec un récipient que l'on a soin de maintenir constamment froid, à l'aide d'un courant d'eau de puits.

L'éther peut être obtenu par l'action de l'oxyde d'argent sur l'iodure d'éthyle. Lorsqu'on traite l'oxyde d'argent sec par une quantité équivalente d'iodure d'éthyle, ces deux corps réagissent immédiatement l'un sur l'autre. Il se forme par double décomposition de l'iodure d'argent et de l'oxyde d'éthyle (éther vinique). On opère dans un ballon dont le col est fermé à la lampe et qui est plongé dans l'eau froide pour modérer la réaction; sans cette précaution, cette dernière serait tellement violente, et il en résulterait un si grand dégagement de chaleur, que le ballon ferait explosion au bout de quelques minutes. A froid, la décomposition se fait lentement, et, au bout d'un ou deux jours, il s'est formé une quantité d'éther correspondante à la quantité d'iodure d'éthyle employée. L'éther obtenu par distillation au bain-marie renferme encore une trace d'iodure qui est enlevée en faisant digérer le produit avec une petite quantité d'oxyde d'argent. (M. Wurtz.)

Théorie de l'éthérification. — La transformation de l'alcool en éther est restée longtemps inexpliquée. Ces deux composés ne diffèrent entre eux que par les éléments de 1 équivalent d'eau ; on a d'abord pensé que l'acide sulfurique, en réagissant sur l'alcool, éliminait simplement 1 équivalent d'eau :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} - HO = \underbrace{C^4H^5O}_{\text{Éther.}}$$

L'affinité de l'acide sulfurique pour l'eau était considérée comme la cause déterminante de cette réaction ; mais en remarquant que la présence d'une quantité d'eau assez considérable ne s'opposait pas à la formation de l'éther, et que l'on retrouvait de l'eau dans les produits de la distillation, M. Mitscherlich a émis l'opinion que l'acide sulfurique agissait sur l'alcool comme le platine divisé sur un mélange d'oxygène et d'hydrogène. L'éthérification pour ainsi dire indéfinie de l'alcool aqueux par une même quantité d'acide sulfurique, et la production de certains éthers composés, comme l'éther butyrique, sous l'influence du même acide étendu d'une grande quantité d'eau, semblaient confirmer cette opinion.

La question en était à ce point lorsque M. Williamson, à l'aide d'expériences fort ingénieuses, démontra que la production continue de l'éther sous l'influence d'une quantité limitée d'acide sulfurique est le résultat de deux doubles décompositions successives.

Considérant l'alcool, l'éther et l'acide sulfurique comme des corps binaires, c'est-à-dire comme des combinaisons résultant de l'union de deux parties pouvant être remplacées par double décomposition, M. Williamson pense que l'acide sulfurique $\begin{matrix}H\\H\end{matrix}S^2O^4$, mis en présence d'une première molécule d'alcool $\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}O^2$, échange une molécule d'hydrogène contre de l'éthyle C^2H^5, et forme ainsi de l'eau et de l'acide sulfovinique :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}S^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{Acide sulfurique.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Alcool.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}S^2O^4\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{Ac. sulfovinique.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Eau.}};$$

qu'une seconde molécule d'alcool, en agissant sur l'acide sulfovinique qui a pris naissance, s'empare de l'éthyle, substitue de l'hydrogène à la place de l'éthyle enlevé, et produit de l'acide sulfurique et de l'éther :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}S^2O^4\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{Ac. sulfovinique.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Alcool.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix}S^2O^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{Ac. sulfurique.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Éther.}};$$

que l'acide sulfurique régénéré, se trouvant en contact avec une troisième molécule d'alcool, se convertit en acide sulfovinique, et complète ainsi le cercle des réactions qui donnent lieu à un dégagement simultané de vapeurs d'eau et d'éther.

Cette théorie de l'éthérification ne repose pas sur une hypothèse gratuite ; elle est le résultat de l'expérience. En effet, M. Williamson, ayant préparé de l'acide sulfovinique et l'ayant fait réagir sur de l'alcool pur, a pu se convaincre de la transformation de ce dernier en éther en se plaçant dans des circonstances analogues à celles de la production de cette substance. Dans cette manière de voir, il existerait entre l'alcool et l'éther une relation des plus simples que nous retrouvons entre les

acides hydratés et les mêmes acides considérés à l'état anhydre. Si nous supposons, en effet, que l'alcool dérive d'une double molécule d'eau dans laquelle 1 équivalent d'hydrogène serait remplacé par 1 molécule du carbone d'hydrogène, C^4H^4, l'éther deviendra le résultat de la substitution d'un nouvel équivalent de ce carbure d'hydrogène à la seconde molécule d'eau, de telle sorte qu'on devra représenter la composition de l'alcool et de l'éther au moyen des formules suivantes :

Eau..... $\left.\begin{matrix} H \\ H \end{matrix}\right\} O^2$ = 4 volumes de vapeur.

Alcool..... $\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ H \end{matrix}\right\} O^2$ = 4 volumes de vapeur.

Éther..... $\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2$ = 4 volumes de vapeur

Ce qui donne gain de cause à cette dernière manière de voir, c'est la formation remarquable de l'éther dans l'action réciproque de l'iodure d'éthyle et de l'alcool potassé. En effet, on a :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ K \end{matrix}\right\} O^2 + C^4H^5I = JK + \left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} O^2.$$

On pourrait objecter que, dans cette circonstance, il s'est produit 2 molécules d'éther :

$$C^4H^5O.$$

Mais il est facile de lever cette objection et de prouver d'une manière incontestable que la formule de l'éther doit bien être représentée telle que nous l'avons écrite plus haut.

En effet, si l'on remplace l'iodure d'éthyle par les iodures des différents radicaux alcooliques, tels que le méthyle, le butyle, l'amyle, etc., on obtient une série de composés parfaitement définis, véritables éthers mixtes, analogues par leurs propriétés à l'éther ordinaire, et dont la génération s'explique d'une manière toute semblable. On aurait, dans ces diverses circonstances :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ K \end{matrix}\right\} O^2 + C^2H^3I = IK + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Éther méthyléthylique.}}.$$

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ K \end{matrix}\right\} O^2 + C^8H^9I = IK + \underbrace{C^4H^5\Big\} O^2}_{\text{Éther butyléthylique.}}.$$

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ K \end{matrix}\right\} O^2 + C^{10}H^{11}I = IK + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\} O^2}_{\text{Éther amyléthylique.}}.$$

On pourrait également obtenir ces éthers mixtes, ainsi que l'a constaté M. Williamson, en faisant réagir sur l'alcool de l'acide sulfométhylique, de l'acide sulfobutylique ou de l'acide sulfamylique.

Usages. — L'éther doit être considéré comme un dissolvant très précieux pour l'analyse immédiate; il sert à préparer un grand nombre de bases organiques, à purifier les corps gras, à dissoudre le caoutchouc, etc., etc.

L'éther est employé en médecine, principalement comme antispasmodique. Appliqué sur le front, il y produit un froid considérable qui le fait employer dans le traitement des céphalalgies.

L'histoire de l'éther se rattache, comme tout le monde le sait, à l'une des plus belles applications qui aient jamais été faites dans l'art médical. Introduit dans les organes de la respiration, il détruit la sensibilité, et permet au chirurgien de pratiquer des opérations qui, le plus souvent, ne causent aucune douleur aux malades qui les subissent.

COMBINAISONS DE L'ÉTHER AVEC LES BROMURES.

Parmi les combinaisons que l'éther forme avec les différents sels, les combinaisons qu'il forme avec les bromures ont été l'objet d'une étude spéciale : nous les examinerons avec détail.

Le bromure d'antimoine et celui d'arsenic se dissolvent dans l'éther anhydre, et donnent lieu à deux couches de liquide dont l'inférieure, plus visqueuse, représente une combinaison de bromure et d'éther. Le bromure de bismuth ne s'unit pas dans ces conditions; pour qu'il forme une combinaison pareille, il faut recourir, soit à la pression, soit à l'action indirecte.

Les composés ainsi obtenus sont insolubles ou peu solubles dans l'éther et le sulfure de carbone, solubles dans l'alcool. Ils se décomposent par l'action de l'eau, en donnant naissance à de l'alcool et à un oxybromure ; ils se décomposent aussi sous l'influence de la chaleur et même à la température ordinaire, lorsqu'ils sont abandonnés sous une cloche sur l'acide sulfurique : le résidu est du bromure plus ou moins pur.

Ils décomposent les carbonates avec effervescence, sont précipités par le gaz sulfhydrique, même sec, absorbent l'ammoniaque, soit gazeuse, soit en dissolution dans l'alcool absolu, et donnent lieu à du bromure ammoniacal amorphe et exempt de matière organique.

ÉTHER BROMOBISMUTHIQUE.

Le bromure de bismuth, Br^3Bi, chauffé en vases clos à 100° centigrades avec de l'éther anhydre, se dissout et forme deux couches, dont

l'inférieure est colorée : cette deuxième couche est l'éther bromobismuthique.

Ce corps peut encore être obtenu en agitant l'éther sulfurique avec du brôme et du bismuth en poudre.

Ces deux couches peuvent ne pas se produire quand l'éther renferme de l'alcool, de même qu'elles disparaissent en présence de ce liquide.

La couche supérieure, traitée séparément par du brôme et du bismuth en poudre, devient à son tour huileuse, et susceptible dès lors de se mêler en toute proportion avec la couche inférieure avec laquelle elle s'est complétement identifiée.

Cette couche huileuse perd promptement dans le vide l'excédant d'éther qu'elle renferme et cristallise en beaux prismes rhomboïdaux contenant 2 équivalents d'éther pour 1 de bromure; ces prismes, très-déliquescents, se liquéfient à l'air en peu de minutes.

Leur composition peut être représentée par la formule :

$$Br^3Bi + 2(C^4H^5O) + 4HO.$$

Ce composé éthéré n'est pas volatil; il se décompose par l'action de la chaleur et donne de l'acide bromhydrique, de l'éther bromhydrique, de l'éther, un peu d'alcool et un résidu jaune de bromure de bismuth contenant un peu d'oxyde.

Une décomposition pareille s'opère spontanément à la longue : l'éther bromobismuthique, abandonné à l'air, en été, se dessèche petit à petit et se transforme en une masse jaune, ambrée, de bromure de bismuth recouvert d'écailles d'oxybromure.

Ce composé absorbe le gaz ammoniac : le précipité qui en résulte se décompose à chaud en un sublimé blanc de bromure d'ammonium et en un liquide rouge, volatil et soluble dans l'éther, qui l'abandonne ensuite en une masse cristalline, déliquescente.

L'éther bromobismuthique désorganise à chaud le papier, surtout lorsqu'il contient de l'acide bromhydrique.

Le sulfure de carbone, qui est sans action sur cet éther, n'en empêche pas la formation lorsque, après avoir été mêlé avec de l'éther, il est additionné de brôme et de bismuth en poudre; les deux couches se produisent sans difficulté; le sulfure de carbone se rend à la partie supérieure.

Des combinaisons semblables peuvent être obtenues avec les alcools et avec d'autres éthers : la combinaison obtenue avec l'alcool absolu s'épaissit dans le vide, se couvre d'une pellicule noire, et se prend en une bouillie d'aiguilles prismatiques, déliquescentes, très-molles, baignées d'une eau mère visqueuse.

Le chlorure de bismuth produit un éther chlorobismuthique; il n'en est pas de même de l'iodure.

ÉTHER BROMO-ANTIMONIQUE.

L'éther bromo-antimonique ne se décompose que partiellement sous l'influence de la chaleur, sans doute parce que le bromure d'antimoine est plus volatil que celui de bismuth. Cet éther, préparé par union directe ou bien au moyen de l'éther, du brôme et de l'antimoine en poudre, constitue un liquide plus ou moins huileux. A 91° centigrades, il commence à bouillir; le thermomètre monte ensuite jusqu'à 140°; il se dégage du brôme dans l'intervalle, et l'on trouve de l'acide bromhydrique, de l'éther, ainsi que l'éther bromo-antimonique à l'état de couche inférieure dans le récipient.

Le résidu refroidi se compose de bromure d'antimoine cristallisé et coloré par du charbon.

L'éther bromo-antimonique, obtenu avec l'éther, le brôme et l'antimoine, offre une coloration rouge, occasionnée par un peu d'hydrocarbure de brôme $C^4H^4Br^2$ qui s'est formé pendant la réaction aux dépens des éléments de l'éther.

L'éther bromo-antimonique, traité jusqu'à saturation par du brôme et de l'antimoine, et filtré, donne un liquide jaune foncé, ne se solidifiant pas dans la glace, dont la composition peut être représentée par la formule $Br^3Sb + 2(C^4H^5O)$.

Le composé à 4 équivalents d'éther s'enflamme au contact du feu, brûle avec une flamme blanche et laisse un résidu huileux qui cristallise par le refroidissement.

Le composé à 2 équivalents d'éther ne brûle que lorsqu'on le chauffe.

ÉTHER BROMO-ARSÉNIQUE.

Les propriétés de l'éther bromo-arsénique se calquent sur celles de l'éther bromo-antimonique; l'éther bromo-arsénique, plus volatil que ses deux congénères, n'est cependant pas plus stable : en effet, sous une cloche et sur l'acide sulfurique, il perd, en peu de temps, les éléments de l'oxyde éthylique, et forme de longs prismes brillants, formés d'aiguilles accolées, de bromure d'arsenic. Le zinc est sans action sur l'éther bromo-arsénique.

L'éther bromo-arsénique se volatilise en partie sous l'influence de la chaleur : toutefois une notable portion du produit se décompose, et il reste comme résidu une grande quantité de bromure d'arsenic.

ÉTHER BROMO-ALUMINIQUE.

L'éther bromo-aluminique s'obtient facilement en traitant l'éther anhydre par du brôme et de la limaille d'aluminium. L'attaque se fait avec

une grande énergie, et, pour la modérer, il est nécessaire de plonger le ballon dans l'eau froide; on ne tarde pas à obtenir les deux couches caractéristiques : l'éther cherché se trouve dans la couche inférieure.

De toutes les combinaisons analogues obtenues jusqu'ici, l'éther bromo-aluminique est le seul qui soit volatil sans décomposition notable; en ne recueillant que les derniers produits de la distillation, on obtient un sublimé jaune, très-fusible, très-déliquescent, qui devient blanc sous une cloche et sur l'acide sulfurique, et qui se dissout imparfaitement dans l'eau, en laissant, à la longue, un dépôt d'alumine hydratée.

La composition de l'éther bromo-aluminique peut être représentée par la formule $Br^3Al^2 + 2(C^4H^5O)$.

L'éther bromo-aluminique désorganise la cellulose : le papier qui avait servi à filtrer cet éther, a été transformé ainsi, en peu de jours, en glucose. Est-ce le brôme lui-même qui occasionne cette transformation, ou bien ne la produit-il que médiatement en ce qu'il constitue une source d'acide bromhydrique qui peut se dégager à l'état naissant? Des expériences ultérieures peuvent seules le décider.

Un éther *iodo-aluminique* a été obtenu également par voie indirecte.

ÉTHER BROMOSTANNIQUE.

L'éther bromostannique désorganise également la substance ligneuse. Cet éther est moins stable que l'éther bromo-aluminique, et se réduit assez promptement en bromure d'étain. Il cristallise dans son eau mère par refroidissement; les cristaux sont déliquescents, ils se subliment dans le flacon même. Ils se décomposent par l'action de la chaleur; l'éther et le bromure d'étain se dégagent séparément : ce dernier se condense en prismes qui paraissent appartenir au système hexagonal. L'éther bromostannique est très-soluble dans l'eau, comme le bromure d'étain, et tournoie avec force à la surface de l'eau avant de se dissoudre.

AUTRES ÉTHERS BROMOMÉTALLIQUES.

Les éthers bromozincique et bromocadmique offrent peu de stabilité; leur formation se complique de celle de l'hydrocarbure de brôme.

Mais le fer est énergiquement attaqué par l'éther bromuré; il se produit un *éther bromoferrique*, d'un rouge intense, qui se décompose par l'action de la chaleur. Il se dissout dans l'eau qu'il colore en jaune plus ou moins foncé; la dissolution possède les propriétés des sels de fer.

Dans les mêmes circonstances, le mercure donne promptement naissance à deux couches; l'*éther bromomercurique*, qui se trouve dans la couche inférieure, se décompose en peu de temps, et abandonne une cristallisation de bromure de mercure, d'ailleurs assez soluble dans l'éther et régénérant les deux couches avec cet éther.

Les eaux mères dans lesquelles le bromure de mercure excédant s'est déposé, possèdent une composition définie qui peut être représentée par la formule $BrHg + 3(C^4H^5O)$.

L'or et le palladium se dissolvent un peu ; le liquide rouge qui se forme ainsi, est, en majeure partie, de l'hydrocarbure de brôme.

Le platine n'est pas altéré.

L'argent est attaqué peu à peu et se transforme en bromure d'argent, qui reste à l'état de poudre blanche au fond du vase.

Le plomb se combine plus rapidement et forme, au bout de quelques heures, du bromure de plomb. Comme ce bromure est assez soluble dans l'eau bouillante, on peut ainsi, en très-peu de temps, obtenir une abondante cristallisation de ce bromure. L'éther n'en dissout aucune trace, pas plus que l'alcool.

Le bismuth étant soluble dans ces conditions, on pourra probablement tirer parti de ce fait dans l'analyse des alliages de bismuth et d'antimoine.

Dans la préparation des éthers bromo-métalliques indiqués, il n'est pas indifférent de projeter le métal dans l'éther bromuré ou de le plonger d'abord dans le brome, et d'ajouter ensuite l'éther ; l'attaque se fait bien mieux dans le premier cas que dans le second, et tel métal, le cadmium ou le mercure par exemple, donne promptement naissance aux deux couches lorsqu'on verse le brôme sur le métal trempé dans l'éther, tandis que, par l'opération inverse, les deux couches ne se produisent qu'au bout de quelques heures.

Cette attitude des métaux à l'égard du brôme rappelle la passivité du fer, du nickel et du cobalt en présence de l'acide azotique fumant.

(M. Nicklès.)

ACTION DU CHLORE SUR L'ALCOOL.

Si l'on fait arriver du chlore dans de l'alcool humide, on obtient certains produits de l'oxydation de l'alcool que nous avons décrits précédemment, ou bien des produits chlorés que nous examinerons plus loin. Mais lorsque l'alcool est anhydre, 2 équivalents de chlore lui enlèvent 2 équivalents d'hydrogène et le transforment en aldéhyde :

$$C^4H^6O^2 + Cl^2 = C^4H^4O^2 + 2HCl.$$

En continuant à faire agir le chlore sur l'alcool, 6 équivalents de ce gaz entrent dans la réaction, et forment de l'acide chlorhydrique et un nouveau corps qui a reçu le nom de *chloral* :

$$C^4H^4O^2 + Cl^6 = \underbrace{C^4HCl^3O^2}_{\text{Chloral.}} + 3HCl.$$

CHLORAL. $C^4HCl^3O^2$.

C^4	300,00		16,28
H	12,50		0,67
Cl^3	1329,60		72,17
O^2	200,00		10,88
	1842,10		100,00

Le chloral peut être considéré comme de l'aldéhyde dans lequel 3 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 3 équivalents de chlore. Le chloral est liquide, oléagineux ; son odeur pénétrante provoque le larmoiement; sa saveur est caustique. Il bout à 94° et distille sans altération ; sa densité, prise à 18°, est égale à 1,502. Il se dissout en grande quantité dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

Lorsqu'on fait chauffer le chloral avec de l'acide azotique fumant, ou bien encore avec un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, il se convertit en acide trichloracétique. (M. KOLBE.)

On connaît un hydrate de chloral $C^4HCl^3O^2,HO$, qui est cristallisé et soluble dans l'eau. Cet hydrate se décompose, en présence des alcalis, en formiate et en chloroforme :

$$C^4HCl^3O^2,HO + KO = \underbrace{KO,C^2HO^3}_{\text{Formiate de potasse.}} + \underbrace{C^2HCl^3}_{\text{Chloroforme.}}$$

Dans quelques circonstances, le chloral se combine avec 2 équivalents d'eau et forme un nouvel hydrate, qui cristallise en rhomboèdres.

L'hydrate de chloral, traité par l'acide sulfurique, se change en une substance blanche et cristallisable qui a été nommée *chloralide*. (M. STÆDELER.)

Le chloral éprouve spontanément une modification isomérique, et se transforme en un corps blanc amorphe, que l'on nomme *chloral insoluble*.

Le chloral insoluble, soumis à l'action de la chaleur, reproduit le chloral liquide.

L'acide azotique fumant convertit le chloral insoluble en acide trichloracétique.

L'action du chlore sur l'alcool humide peut donner naissance, non-seulement aux produits d'oxydation qui ont été indiqués précédemment, mais aussi à des combinaisons chlorées formées par *substitution*.

Un courant de gaz chlore que l'on fait passer dans de l'alcool à 80 pour 100, en évitant avec soin qu'il ne se produise une élévation de température, donne une liqueur acide : cette liqueur, agitée avec une dissolution de chlorure de calcium de moyenne concentration, laisse séparer un liquide huileux qui, après avoir été desséché au moyen du

chlorure de calcium, passe en très-grande partie à la distillation entre 170° et 180°. Plusieurs distillations fractionnées permettent d'en séparer un liquide huileux, d'une saveur aromatique, agréable, d'une pesanteur spécifique de 1,1583 à 14°, dont le point d'ébullition se trouve à 180° environ.

Lorsqu'on tient compte de l'observation de M. Stas relative à la production de l'acétal par l'action du chlore sur l'alcool humide, et des recherches de M. Wurtz sur l'acétal, il est facile de voir que cette substance peut être considérée comme de l'*acétal bichloré* $\left\{\begin{matrix}C^4H^2Cl^2\\(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}O^4$. Cette combinaison n'est pas attaquée par une dissolution de potasse : chauffée avec de l'azotate d'argent, elle donne un abondant précipité de chlorure d'argent.

Les portions du produit huileux qui ont passé à la distillation au-dessous de 170°, lorsqu'elles sont réunies et traitées à chaud par une dissolution de potasse caustique, laissent séparer une matière huileuse qui, purifiée par des distillations fractionnées, présente une odeur éthérée agréable : la pesanteur spécifique de cette substance est de 1,0195 ; sa densité de vapeur est de 5,38 : son point d'ébullition se trouve entre 150° et 160°. Sa composition peut être exprimée par la formule $C^{12}H^{13}ClO^4$, ou $\left\{\begin{matrix}C^4H^3Cl\\(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}O^4$, et la substance peut par conséquent être considérée comme de l'*acétal monochloré*. (M. LIEBEN.)

L'*acétal trichloré* $C^{12}H^{14}Cl^3O^4 = \left\{\begin{matrix}C^4HCl^3\\(C^4H^5)^2\end{matrix}\right\}O^4$ peut se produire, d'autre part, par l'action du chlore sur l'alcool très-concentré. (M. DUMAS.)

En outre, par l'action du chlore sur l'alcool très-étendu (*44* pour 100) dont on laisse la température s'élever, il se produit une action vive, et il passe, à la distillation, de l'aldéhyde, du formiate d'éthyle, de l'acétate d'éthyle, de l'acétal et de l'acétal monochloré ; le résidu acide contient, outre l'acide chlorhydrique, un acide non volatil qui est probablement l'acide glycolique. (M. LIEBEN.)

ACTION DE L'EAU RÉGALE SUR L'ALCOOL.

Si l'on traite l'alcool à 36° par un même volume d'eau régale préparée au moyen d'acide chlorhydrique pur et d'acide azotique monohydraté, il se produit, au bout de dix à quinze minutes seulement, une réaction qui est accompagnée d'un dégagement de bulles, et la température s'élève jusqu'à l'ébullition de la liqueur. Il se volatilise, dans ce cas, de l'aldéhyde, de l'éther azotique, de l'éther formique, du chloral, de l'acide formique et peut-être aussi du chloroforme, et il se dégage en même temps du protoxyde et du bioxyde d'azote. La liqueur qui reste, donne, par la distillation, de l'alcool, de l'acide acétique, de l'éther acétique, de l'éther oxalique, de l'acétal ou une liqueur analogue qui

distille à 102°; enfin, le résidu contient de l'acide oxalique, de l'acide azotique, de l'acide chlorhydrique, de l'acide glyoxylique et d'autres substances combustibles dont l'étude n'a pas été faite.

(M. H. Bonnet.)

ACTION DU BROME ET DE L'IODE SUR L'ALCOOL.

BROMAL. $C^4HBr^3O^2$. — IODAL.

Le brôme et l'iode forment avec l'alcool des composés qui correspondent exactement au chloral et qui ont reçu les noms de *bromal* et d'*iodal*.

Le bromal $C^4HBr^3O^2$ est liquide, huileux, d'une odeur pénétrante; sa densité est égale à 3,34. Il bout vers 100° et distille sans altération. Il se dissout dans l'alcool, dans l'éther. Les alcalis le décomposent en formiate et en bromoforme.

Le bromal est obtenu en ajoutant, par petites portions, 3 ou 4 parties de brôme dans 1 partie d'alcool anhydre. Le mélange est abandonné à lui-même pendant dix à douze jours, puis soumis à la distillation. Lorsque les trois quarts du liquide ont passé dans le récipient, on dissout le résidu dans l'eau distillée et l'on évapore doucement la liqueur. Il se dépose alors des cristaux d'hydrate de bromal, qui, rectifiés sur de l'acide sulfurique, donnent du bromal anhydre.

Le bromal est aussi préparé en traitant l'éther par le brôme.

(M. Loewig.)

L'iodal est liquide; il bout à + 25°. Ce corps se produit quand on ajoute, par petites portions, de l'iode dans un mélange d'alcool et d'acide azotique.

ACTION DU CHLORE SUR L'ÉTHER.

Lorsqu'on fait agir, à la lumière diffuse, le chlore sur l'éther, il se produit un composé chloré découvert par M. Malaguti, et qui a été nommé *éther bichloré* :

$$C^4H^5O + Cl^4 = C^4H^3Cl^2O + 2HCl.$$

L'éther bichloré est liquide, incolore, de consistance oléagineuse, sans action sur les couleurs végétales; il bout à 140° en se décomposant partiellement; il se transforme en acide acétique sous l'influence d'une dissolution alcoolique de potasse :

$$C^4H^3Cl^2O + 3KO = KO,C^4H^3O^3 + 2KCl.$$

L'éther bichloré, chauffé avec du potassium, cède à ce métal 1 équivalent de chlore et donne un nouveau composé C^4H^3ClO.

L'éther bichloré, soumis à l'action de l'acide sulfhydrique, donne naissance à deux corps sulfurés :

$C^4H^3S^2O$.
C^4H^3SClO.
(M. Malaguti.)

La production de ces deux corps est représentée par les formules suivantes :

$$C^4H^3Cl^2O + 2HS = 2HCl + C^4H^3S^2O.$$
$$C^4H^3Cl^2O + HS = HCl + C^4H^3SClO.$$

Sous l'influence de la radiation solaire, le chlore enlève à l'éther tout son hydrogène et produit un composé cristallin C^4Cl^5O qui a été nommé *éther perchloré :*

$$C^4H^5O + Cl^{10} = 5HCl + C^4Cl^5O.$$

L'éther perchloré est solide ; il cristallise en octaèdres réguliers ; il fond à 69° et se volatilise à 280°. (M. Regnault.)

Sous l'influence d'une température de 300°, les vapeurs d'éther perchloré se dédoublent en sesquichlorure de carbone et en aldéhyde perchloré $C^4Cl^4O^2$:

$$2(C^4Cl^5O) = C^4Cl^6 + C^4Cl^4O^2.$$
(M. Malaguti.)

L'éther perchloré, soumis à l'influence du monosulfure de potassium, donne naissance à un corps nouveau nommé *chloroxéthose :*

$$C^4Cl^5O + 2KS = 2KCl + S^2 + \underbrace{C^4Cl^3O}_{\text{Chloroxéthose.}}.$$
(M. Malaguti.)

Le chloroxéthose est liquide, oléagineux, incolore, d'une odeur agréable, d'une saveur sucrée. Sa densité est de 1,654. Il bout à 210°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

Le chloroxéthose, traité par le chlore, régénère de nouveau l'éther perchloré C^4Cl^5O.

Le brôme se combine avec le chloroxéthose, et produit le *bromure de chloroxéthose* $C^4Cl^3OBr^2$, qui a la même forme cristalline que l'éther perchloré.

ALDÉHYDE PERCHLORÉ. $C^4Cl^4O^2$.

Ce corps a été découvert par M. Malaguti en examinant l'action de la chaleur sur l'éther perchloré. Il est liquide, volatil et fumant ; il bout vers 105°. Son odeur est suffocante et insupportable ; il tache la peau en

blanc. Sous l'influence de l'eau, l'aldéhyde perchloré se change en acide chlorhydrique et en acide chloracétique.

L'alcool transforme l'aldéhyde perchloré en acide chlorhydrique et éther chloracétique.

ACTION DES ACIDES SUR L'ALCOOL.

En traitant des généralités sur les éthers, nous avons dit que les acides, relativement à leur action sur l'alcool, pouvaient être partagés en quatre classes :

1° Acides qui produisent de l'éther C^4H^5O : ces acides ont, en général, une grande affinité pour l'eau.

2° Acides formant des éthers acides (acides viniques) : les acides qui appartiennent à cette classe sont souvent polybasiques.

3° Acides qui forment des éthers dans lesquels l'équivalent d'oxygène de l'éther ordinaire C^4H^5O, se trouve remplacé par 1 équivalent d'un autre métalloïde : les acides qui donnent naissance à cette classe d'éthers, sont les hydracides.

4° Acides qui produisent des éthers neutres (éthers composés) formés par la combinaison de 1 équivalent de l'acide anhydre avec l'éther ordinaire C^4H^5O.

On sait depuis longtemps que certains acides présentent des aptitudes diverses à l'éthérification; mais cette notion est demeurée très-vague, et l'on ne saurait conclure de l'énoncé des faits assez peu précis sur lesquels elle s'appuie, jusqu'à quel point il est permis de s'en servir, soit pour prévoir la rapidité des réactions, soit pour calculer les proportions pondérales qui répondent à l'état d'équilibre.

Des expériences récentes ont conduit aux conclusions suivantes :

1° La combinaison de l'alcool avec l'acide acétique s'effectue beaucoup plus rapidement que celle du même alcool avec l'acide butyrique.

2° Il existe entre l'acide acétique et l'acide valérique une différence encore plus sensible qu'entre le premier de ces acides et l'acide butyrique.

3° Enfin on sait, par une expérience déjà ancienne, que l'acide stéarique et l'alcool, chauffés à 100° pendant une centaine d'heures, n'ont fourni que des traces à peine sensibles d'éther neutre.

D'après ces faits, la vitesse de combinaison des acides d'une même série, $C^{2n}H^{2n}O^4$, avec l'alcool est d'autant moindre que leur équivalent est plus considérable et leur point d'ébullition plus élevé.

Des acides de séries différentes, tels que l'acide benzoïque et l'acide acétique, ont été également comparés : l'acide acétique se combine également, dans ce cas, avec plus de rapidité.

Enfin la combinaison des acides polybasiques avec l'alcool s'opère plus rapidement que celle des acides monobasiques dont l'équivalent

leur est comparable. Le fait a été vérifié par des expériences comparatives faites sur les acides acétique et citrique.

La combinaison de divers alcools avec un même acide donne également des résultats très-intéressants.

Les acides acétique et valérique, d'une part ($C^4H^4O^4$ et $C^{10}H^{10}O^4$), les alcools éthylique et amylique, d'autre part ($C^4H^6O^2$ et $C^{10}H^{12}O^2$) sont les termes correspondants de deux séries entièrement parallèles, la série acide $C^{2n}H^{2n}O^4$ et la série alcoolique $C^2H^{2n+2}O^2$. Or, si l'on se reporte à la comparaison que nous avons faite entre les vitesses de combinaison des acides acétique et valérique à la température ambiante, on constate entre ces acides une différence profonde qui ne se retrouve plus entre les deux alcools correspondants. Il résulte de là que la formation des éthers éthylvalérique et amylacétique, qui présentent la même composition centésimale, s'opère avec des vitesses très-dissemblables.

A la température de 100°, l'analogie se reproduit avec la même netteté qu'à la température ambiante.

La comparaison de l'alcool éthylique avec un autre alcool plus éloigné encore dans la même série $C^{2n}H^{2n+2}O^2$, tel que l'alcool éthalique, conduit au même résultat.

Il n'en est plus de même si l'on compare des alcools appartenant à des séries différentes, tels que les alcools éthylique, cholestérique, mentholique.

Si l'on compare la glycérine, alcool polyatomique avec l'alcool ordinaire, on observe que l'affinité de la glycérine pour l'acide acétique s'exerce bien plus rapidement à la température ordinaire que celle de l'alcool.

Les expériences relatives à la décomposition des éthers sont plus délicates et moins concluantes que celles relatives à leur formation, en raison de la difficulté qu'on éprouve à obtenir des systèmes homogènes. Cependant quelques résultats généraux semblent suffisamment établis.

1° Les éthers formés par les acides monobasiques paraissent résister à l'action de l'eau plus longtemps que les éthers formés par les acides polybasiques dont l'équivalent leur est comparable.

2° La résistance plus ou moins grande qu'un éther oppose à l'action décomposante de l'eau, est déterminée par la nature de l'acide générateur de cet éther, et non par celle de l'alcool. En général, les éthers correspondants aux acides les plus lents à éthérifier, sont aussi ceux qui opposent le plus de résistance à l'action de l'eau et même à celle des alcalis. Cette différence est surtout frappante, si l'on compare les corps d'une même série, celle des éthers des acides $C^{2n}H^{2n}O^4$, par exemple. L'éther butyrique est plus difficile à dédoubler que l'éther acétique, et l'éther acétique plus difficile que l'éther formique.

(MM. Berthelot et Péan de Saint-Gilles.)

Nous avons déjà parlé de l'éther ordinaire : il nous reste à parler des éthers qui appartiennent aux trois autres groupes.

ACIDES VINIQUES.

ACIDE SULFOVINIQUE. $C^4H^5O^7S^2,HO$		C^4H^5O, SO^3,HO.	
C^4	300,00		19,04
H^5	62,50		3,96
O^7	700,00		44,44
S^2	400,00		25,39
HO	112,50		7,17
	1575,00		100,00

PROPRIÉTÉS. — L'acide sulfovinique est incristallisable; il possède une réaction très acide; il se décompose facilement par l'ébullition, régénère de l'acide sulfurique et donne naissance à de l'alcool et à de l'éther. Cet acide joue, ainsi que nous l'avons fait voir, un rôle dans l'étherification; il prend naissance toutes les fois que l'alcool est en contact avec l'acide sulfurique; l'éther même provient de la décomposition de l'acide sulfovinique. Il est à remarquer que, dans l'acide sulfovinique, et dans tous les acides *viniques*, les propriétés de l'acide qui est en combinaison avec la molécule d'éther, se trouvent complétement masquées : ainsi l'acide sulfovinique ne précipite pas les sels de baryte.

L'acide sulfovinique, soumis à la distillation, produit de l'éther, de l'acide sulfureux et une substance huileuse encore peu connue, à laquelle on a donné le nom d'*huile de vin*. Cette huile se forme également dans la distillation des sulfovinates.

PRÉPARATION. — L'acide sulfovinique est préparé directement, en faisant arriver de la vapeur d'éther dans de l'acide sulfurique hydraté, ou, plus facilement, en chauffant des poids égaux d'acide sulfurique et d'alcool. Ce mélange ne doit pas être chauffé au delà de 125°; à partir de cette température, et surtout vers 140°, l'acide sulfovinique se décompose et donne naissance à de l'eau et à de l'éther qui distillent. (M. LIEBIG.)

L'acide sulfurique, en réagissant sur l'alcool, se divise en deux parties, dont l'une s'unit à l'éther pour produire l'acide sulfovinique, tandis que l'autre, qui a absorbé l'eau abandonnée par l'alcool, reste à l'état de liberté dans le mélange. La liqueur est saturée par du carbonate de baryte; l'acide sulfurique, qui est libre, forme un sulfate de baryte insoluble, tandis que le sulfovinate de baryte reste en dissolution; on décompose ce sel par l'acide sulfurique étendu, et l'on évapore la liqueur au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse.

SULFOVINATES.

Tous les sulfovinates sont solubles et cristallisent souvent avec facilité. Ces sels sont décomposés à la température de l'ébullition de l'eau, régé-

nèrent de l'acide sulfurique et un sulfate métallique, en donnant naissance à de l'alcool et à de l'éther.

M. Marchand a soumis les sulfovinates à une étude complète, et a déterminé leur composition; nous donnerons ici la formule des principaux sulfovinates :

Sulfovinate de potasse.....	$KO,C^4H^5O,(SO^3)^2$.
Sulfovinate de soude.....	$NaO,C^4H^5O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfovinate d'ammoniaque....	$AzH^3,HO,C^4H^5O,(SO^3)^2$.
Sulfovinate de lithine.....	$LiO,C^4H^5O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfovinate de baryte.....	$BaO,C^4H^5O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfovinate de strontiane	$StO,C^4H^5O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfovinate de chaux.....	$CaO,C^4H^5O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfovinate de magnésie.....	$MgO,C^4H^5O,(SO^3)^2,4HO$.
Sulfovinate de manganèse....	$MnO,C^4H^5O,(SO^3)^2,4HO$.
Sulfovinate de zinc.....	$ZnO,C^4H^5O,(SO^3),2HO$.
Sulfovinate de cadmium.....	$CdO,C^4H^5O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfovinate de cobalt	$CoO,C^4H^5O,(SO^3,^2,2HO$.
Sulfovinate de nickel.....	$NiO,C^4H^5O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfovinate de cuivre.....	$CuO,C^4H^5O,(SO^3)^2,4HO$.
Sulfovinate de plomb.....	$PbO,C^4H^5O,(SO^3)^2,2HO$. ou $PbO,C^4H^5O,(SO^3)^2$.
Sulfovinate d'argent.....	$AgO,C^4H^5O,(SO^3)^2$.

Sulfovinate de potasse. — Le sulfovinate de potasse se présente en lamelles incolores, qui sont solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool et dans l'éther. Ce sel tombe en déliquescence à l'air humide.

Sulfovinate de baryte. — Le sulfovinate de baryte forme en cristallisant des prismes à base rhombe, inaltérables à l'air, solubles dans l'eau, dans l'alcool, et qui perdent dans le vide leur eau de cristallisation.

La dissolution de sulfovinate de baryte s'altère par une ébullition prolongée et dépose du sulfate de baryte.

Sulfovinate de chaux. — Le sulfovinate de chaux cristallise en tables hexagonales minces et allongées, qui sont solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Ce sel devient anhydre quand on l'expose dans le vide au-dessous de l'acide sulfurique; il commence à se décomposer vers 140°.

Sulfovinate de plomb. — Le sulfovinate de plomb s'obtient en tables incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ce sel perd son eau de cristallisation lorsqu'on l'expose dans le vide ou bien qu'on le soumet à l'action de la chaleur.

En faisant digérer une dissolution de ce sel avec de l'oxyde de plomb,

récemment préparé, on obtient un sous-sulfovinate de plomb incristallisable.

Sulfovinate d'argent. — Ce sel est blanc, cristallin, soluble dans l'eau et dans l'alcool.

ACTION DE L'AZOTATE DE POTASSE SUR LE SULFOVINATE DE POTASSE.

Un mélange d'équivalents égaux de sulfovinate de potasse et d'azotate de potasse bien secs donne par la distillation un liquide oléagineux, dense, d'une couleur jaune-verdâtre qui, lavé avec de l'eau, rectifié sur du carbonate de magnésie et desséché sur du chlorure de calcium, distille en très-grande partie au-dessus de 80°. Le liquide qui passe au-dessous de 80°, présente une odeur qui rappelle beaucoup celle de l'aldéhyde; la portion du liquide qui passe au-dessus de 80°, donne, lorsqu'elle est traitée de nouveau par le carbonate de magnésie et le chlorure de calcium et rectifiée de nouveau, un liquide neutre, incolore, d'une odeur aromatique, d'une saveur douce, qui n'est pas miscible avec l'eau, dont le point d'ébullition se trouve entre 84° et 86°, qui possède à 19° une pesanteur spécifique de 1,0451 : ce liquide présente une composition qui peut être exprimée par la formule $C^{12}H^{14}Az^2O^{11}$. Cette substance, qui a été désignée sous le nom d'*azotate d'acéto-éthyle*, peut être considérée comme une combinaison double de 2 équivalents d'azotate d'éthyle et de 1 équivalent d'aldéhyde.

L'azotate d'acéto-éthyle brûle avec une flamme colorée en jaune verdâtre pâle sur les bords : chauffé un peu vivement au-dessus de son point d'ébullition, il se décompose en produisant une violente explosion.

Lorsque l'azotate d'acéto-éthyle est mélangé avec de l'eau ou de l'alcool, lorsque le tout est additionné d'azotate d'argent et d'un peu d'ammoniaque et soumis à l'ébullition, l'argent est réduit lentement et se sépare à l'état floconneux : si l'on chauffe à 100° avec de l'alcool étendu dans un tube fermé le mélange préalablement additionné d'une petite quantité de potasse, l'azotate d'acéto-éthyle se décompose et donne de la résine-aldéhyde et de l'azotate de potasse. (M. G. NADLER.)

ACIDE ALTHIONIQUE. — SULFATE DE CARBYLE. — ACIDE ÉTHIONIQUE. — ACIDE ISÉTHIONIQUE.

L'hydrogène bicarboné, traité par l'acide sulfurique anhydre, donne un acide présentant une grande analogie avec l'acide sulfovinique et qui a reçu le nom d'*acide althionique*. (M. REGNAULT.)

Si l'on fait réagir 4 équivalents d'acide sulfurique sur 1 équivalent d'hydrogène bicarboné, il se produit un composé cristallisé qui se

dissout dans l'alcool et dans l'éther anhydres avec dégagement de chaleur, mais qui ne se sépare plus de ces dissolutions sous forme de cristaux : il a été nommé *sulfate de carbyle*, et présente une composition qui peut être représentée par la formule $C^4H^4(SO^3)^4$.

Le sulfate de carbyle dans son contact avec l'eau donne naissance à un acide, l'*acide éthionique*, qui a pour formule $C^4H^4,(SO^3)^4,2HO$. L'acide éthionique forme avec les bases des sels qui sont complétement neutres. Ces combinaisons salines ne supportent généralement pas une température supérieure à 100°, sans se décomposer en sulfate et en un acide nouveau, l'*acide iséthionique*. Les éthionates secs charbonnent par l'action de la chaleur en se boursouflant, et répandent une odeur empyreumatique : il se sublime du soufre, mais il ne se produit ni alcool, ni éther, ni huile de vin. L'éthionate de baryte a pour formule $(BaO)^2,C^4H^4,(SO^3)^4,HO$.

Lorsqu'on fait bouillir l'acide éthionique ou les éthionates dans l'eau, une partie de l'acide sulfurique se trouve éliminée et on l'obtient de l'*acide iséthionique* qui a pour formule $C^4H^5O,(SO^3)^2,HO$. Les acides éthionique et iséthionique se produisent encore lorsqu'on fait agir l'acide sulfurique en excès sur l'alcool et sur l'éther. (M. MAGNUS.)

L'acide iséthionique, qui prend naissance lorsqu'on fait bouillir avec de l'eau le sulfate de carbyle ou l'acide éthionique, peut également être obtenu par l'action prolongée de l'acide sulfurique sur l'alcool. Il se trouve encore dans les résidus de la préparation de l'éther.

Cet acide peut être préparé en forte proportion en faisant arriver avec précaution des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans de l'alcool absolu, maintenu dans un mélange de glace et de sel, de manière à obtenir un liquide jaunâtre et huileux. On ajoute alors de l'eau, puis on fait bouillir pendant quelque temps. Enfin la liqueur est sursaturée par le carbonate de baryte.

L'iséthionate de baryte permet d'obtenir les autres iséthionates par double décomposition au moyen des sulfates solubles.

L'acide iséthionique libre peut être préparé en décomposant avec précaution le sel de baryte par une dose convenable d'acide sulfurique étendu, filtrant la liqueur et évaporant d'abord à une douce chaleur, puis dans le vide au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique.

L'acide iséthionique est un liquide visqueux, très-acide, qui décompose le sel marin ainsi que les acétates. Cet acide est très-stable : il supporte une température de 150° sans se décomposer; mais il noircit lorsqu'on le chauffe plus fortement. Il déplace l'acide carbonique des carbonates et forme avec les différents oxydes des sels solubles et cristallisables.

Les iséthionates se distinguent des sulfovinates par une stabilité beaucoup plus grande. Ils peuvent en général être chauffés jusqu'à 200° sans se décomposer.

Lorsqu'on fait fondre un iséthionate avec de l'hydrate de potasse, il se dégage de l'hydrogène et il se produit un mélange de carbonate,

d'oxalate, de sulfate et de sulfite dont la proportion varie suivant la température à laquelle le mélange des matières réagissantes a été porté.

L'*iséthionate de potasse* forme des prismes rhomboïdaux qui se conservent parfaitement à l'air et qui commencent seulement à s'altérer à la température de 350°.

L'*iséthionate de baryte* se présente sous la forme de prismes hexagones, anhydres, qui fondent à 320° en un liquide incolore, sans se décomposer. Une température plus élevée détruit cet iséthionate en dégageant un liquide d'une odeur pénétrante.

L'iséthionate de baryte est très-soluble dans l'eau, mais peu soluble dans l'alcool qui le précipite à l'état pulvérulent de sa dissolution aqueuse concentrée.

L'*iséthionate de cuivre* forme des octaèdres réguliers, inaltérables à l'air, qui perdent environ 20 pour 100 d'eau de cristallisation à 140°.

L'*iséthionate d'ammoniaque* affecte la forme d'octaèdres très-bien définis, solubles dans l'eau et dans l'alcool, qui conservent leur transparence dans le vide et n'éprouvent pas de perte à 120°. Une température d'environ 230° détermine la séparation de 2 équivalents d'eau : le sel ammoniacal se transforme alors en amide iséthionique, qui n'est autre chose que la taurine.

HUILE DE VIN LÉGÈRE. — HUILE DE VIN PESANTE.

Lorsqu'on distille l'alcool avec un grand excès d'acide sulfurique, ou qu'on chauffe des sulfovinates, on obtient des corps huileux mal déterminés qui ont été désignés sous le nom d'*huile douce de vin*, et d'*huile de vin pesante*. Ce dernier corps possède une odeur aromatique agréable ; il est plus pesant que l'eau; il entre en ébullition à 280° ; il paraît avoir pour formule $C^4H^5O,C^4H^4,(SO^3)^2$. L'huile de vin pesante se décompose dans l'eau bouillante en acide sulfovinique et en une substance qui a reçu le nom d'*huile de vin légère*.

L'huile de vin légère est un mélange de deux carbures d'hydrogène découverts par Serullas, et isomériques avec l'hydrogène bicarboné. L'un de ces carbures est solide, on le nomme *éthérine;* l'éthérine forme de longs prismes incolores, durs, cassants, qui craquent sous la dent : elle est sans saveur, et exhale, mais seulement par l'action de la chaleur, une odeur semblable à celle de l'éthérole. Son poids spécifique est de 0,980 ; son point de fusion est à 110°. L'éthérine entre en ébullition à 160° et se volatilise sans altération. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther. L'autre carbure d'hydrogène est liquide, on lui a donné le nom d'*éthérole*. L'éthérole est faiblement jaunâtre, un peu épaisse, et présente l'aspect d'huile d'olive. Elle a une odeur particulière, aromatique, assez désagréable. Elle entre en ébullition à + 280° ; à — 250°, elle a la consistance de la térébenthine, et à — 35° elle se solidifie. Elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

ACIDE PHOSPHOVINIQUE. $C^4H^5O^6Ph,2HO = C^4H^5O,PhO^5,2HO$.

C^4	300,00		18,89
H^5	62,50		3,93
O^6	600,00		37,79
Ph	400,00		25,29
$(HO)^2$	225,00		14,10
	1587,50		100,00

PROPRIÉTÉS. — L'acide phosphovinique est incristallisable; il agit fortement sur la teinture de tournesol. On peut faire bouillir sa dissolution, quand elle est étendue, sans la décomposer; mais quand elle est concentrée, elle se détruit en régénérant de l'acide phosphorique et en dégageant de l'alcool, de l'éther et de l'huile de vin.

Tous les phosphovinates sont solubles dans l'eau; plusieurs cristallisent avec facilité, et présentent une grande analogie avec les sulfovinates.

Le phosphovinate de baryte a pour formule $(BaO)^2,C^4H^5O,PhO^5,12HO$. Il est beaucoup plus soluble à froid qu'à chaud.

PRÉPARATION. — L'acide phosphovinique s'obtient en mêlant ensemble 100 parties d'alcool à 95° et 100 parties d'acide phosphorique sirupeux; on chauffe le mélange jusqu'à 80° et on le maintient pendant quelque temps à cette température; il est abandonné à la température ordinaire pendant vingt-quatre heures, étendu d'eau, puis saturé par du carbonate de baryte; on filtre et l'on évapore la liqueur jusqu'à ce qu'elle laisse déposer des cristaux de phosphovinate de baryte. Ce sel de baryte, décomposé par l'acide sulfurique, donne de l'acide phosphovinique. Cet acide doit être évaporé dans le vide jusqu'à consistance sirupeuse.

(M. PELOUZE.)

ACIDE PHOSPHOBIVINIQUE. $(C^4H^5O^2)^2,PhO^5,HO$.

Lorsqu'on met l'acide phosphorique anhydre sous une cloche en contact avec des vapeurs d'éther, il se forme une masse jaune, visqueuse, qui se liquéfie à la longue. La liqueur, étendue d'eau et traitée par l'acétate de plomb, donne un précipité de phosphovinate de plomb insoluble, tandis qu'il reste, dans la dissolution, du phosphobivinate de plomb que l'on peut faire cristalliser par évaporation. En traitant ce sel par l'hydrogène sulfuré, on met en liberté l'acide phosphobivinique. Cet acide est huileux. Il produit avec la chaux un sel cristallisable qui a pour formule : $CaO,(C^4H^5O)^2,PhO^5$.

A 180°, le phosphobivinate de plomb entre en fusion, et, à une chaleur plus élevée, il se décompose, en donnant naissance à un liquide

incolore, neutre, que l'on considère comme l'*éther phosphorique neutre* $(C^4H^5O)^3,PhO^5$.

L'alcool absolu donne aussi, par l'action de l'acide phosphorique anhydre, de l'acide phosphovinique et de l'acide phosphobivinique.

M. Wœgeli.

ACIDE ÉTHÉROPHOSPHOREUX. $C^4H^5O,PhHO^4,HO$.

L'acide éthérophosphoreux a été découvert par M. Wurtz, qui l'a obtenu par la réaction du protochlorure de phosphore sur l'alcool. Il présente peu de stabilité à l'état isolé. Il forme des sels en s'unissant aux bases. M. Wurtz a analysé les éthérophosphites de baryte, de potasse, de plomb et de cuivre.

ACIDE SULFOXYPHOSPHOVINIQUE. C^4H^5O,PhS^3O^2,HO.

Cet acide a été découvert par M. Cloëz. Il est obtenu par l'action du chlorosulfure de phosphore sur l'alcool ordinaire.

Les sulfoxyphosphovinates de potasse et de soude sont solubles dans l'alcool.

ACIDE ARSÉNIOVINIQUE. $(C^4H^5O)^2,AsO^5,HO$.

M. F. Darcet a obtenu un acide arséniovinique en chauffant l'acide arsénique avec l'alcool concentré. L'arséniovinate de baryte a pour formule : $BaO,(C^4H^5O^2,(AsO^5)$. L'acide arséniovinique peut donc être comparé à l'acide phosphobivinique.

ACIDE CARBOVINIQUE. $C^6H^5O^5,HO = C^4H^5O,(CO^2)^2,HO$.

C^6	450,00		40,00
H^5	62,50		5,55
O^5	500,00		44,44
HO	112,50		10,01
	1125,00		100,00

Le carbovinate de potasse $KO,C^4H^5O(CO^2)^2$ est préparé en faisant arriver de l'acide carbonique dans un mélange de potasse et d'alcool anhydre. Il se précipite un mélange de carbonate, de bicarbonate et de carbovinate de potasse. On traite le mélange par l'alcool absolu, qui ne dissout que le carbovinate de potasse. Ce sel cristallise en belles paillettes nacrées; on peut en retirer l'acide carbovinique en le traitant par l'acide hydrofluosilicique.

L'acide carbovinique est à peine connu. (MM. Dumas et Péligot.)

ACIDE OXALOVINIQUE. $C^4H^5O,(C^2O^3)^2,HO$.

L'acide oxalovinique est peu stable : il supporte cependant une température de 100° sans se décomposer. Les oxalovinates sont en général solubles dans l'eau.

L'oxalovinate de potasse est préparé en traitant avec précaution l'éther oxalique par l'alcool et par une petite quantité de potasse.

Ce sel cristallise en paillettes comme le précédent, et donne de l'acide oxalovinique quand on le traite par l'acide hydrofluosilicique.

(M. MITSCHERLICH.)

ACIDE CHLOROXALOVINIQUE. $C^4Cl^5O,(C^2O^3)^2,HO$.

M. Malaguti a obtenu l'acide chloroxalovinique, dans lequel tout l'hydrogène de l'éther est remplacé par du chlore, en dissolvant dans l'ammoniaque l'éther oxamique perchloré C^4Cl^5O,C^4O^5,AzH^2.

Après avoir fait agir l'ammoniaque sur l'éther oxamique perchloré, on ajoute à la dissolution un léger excès de carbonate de soude; on évapore à siccité dans le vide; l'ammoniaque se trouve ainsi déplacée par la soude. On reprend par l'eau; on sature la soude par l'acide sulfurique, on évapore au bain-marie, et l'on traite le résidu par l'alcool absolu qui dissout l'acide chloroxalovinique. Cet acide cristallise en aiguilles incolores : il blanchit la langue; sa saveur est brûlante; il est déliquescent et se dissout facilement dans l'alcool et l'éther. Il forme avec les bases des sels cristallisables.

ACIDE BISULFOCARBOVINIQUE, ACIDE XANTHIQUE. $C^6H^5OS^4,HO = C^4H^5O,(CS^2)^2,HO$.

C^6	450,00		29,50
H^5	62,50		4,09
O	100,00		6,55
S^4	800,00		52,45
HO	112,50		7,41
	1525,00		100,00

Le sulfure de carbone CS^2, qui présente, comme on le sait, une certaine analogie avec l'acide carbonique CO^2, peut, comme ce dernier acide, réagir sur l'alcool en présence de la potasse, et former un sel $KO,C^4H^5O,(CS^2)^2$, qui a été nommé xanthiate ou mieux bisulfocarbovinate de potasse. Ce sel correspond en effet au carbovinate de potasse $KO,C^4H^5O,(CO^2)^2$; le soufre du sulfure de carbone remplace l'oxygène de l'acide carbonique.

L'acide bisulfocarbovinique s'obtient en versant de l'acide chlorhydrique étendu sur du bisulfocarbovinate de potasse. Cet acide est liquide, oléagineux, incolore, plus pesant que l'eau ; son odeur est forte et désagréable ; il rougit d'abord le papier de tournesol et le décolore ensuite. Il est combustible et répand en brûlant une odeur d'acide sulfureux ; il se décompose facilement sous l'influence de la chaleur. L'eau ne le dissout pas.

Les bisulfocarbovinates alcalins sont solubles dans l'eau ; les autres bisulfocarbovinates sont jaunes et insolubles. Le sel de potasse est remarquable par sa belle cristallisation ; il forme de longues aiguilles brillantes et incolores, qui jaunissent au contact de l'air.

Le sel de baryte forme une masse visqueuse qui, sous l'influence de l'eau, se convertit en un sel cristallin ayant pour formule : $BaO,C^4H^5O,(CS^2)^2,2HO$. (M. Zeise.)

Les bisulfocarbovinates de potasse ou de plomb, soumis à l'action de la chaleur, donnent un gaz et deux corps sulfurés liquides mal déterminés (M. Couerbe). Il se forme en outre, dans ces distillations, un composé très-fétide qui sera étudié plus loin, sous le nom de *mercaptan*.

L'iode, en réagissant sur le sulfocarbovinate de potasse, le transforme en *bioxysulfocarbonate d'éthyle* que nous étudierons plus loin.

ACIDE TARTROVINIQUE. $C^{12}H^9O^{11},HO = C^4H^5O,C^8H^4O^{10},HO$.

C^{12}	900,00		40,44
H^9	112,50		5,04
O^{11}	1100,00		49,48
HO	112,50		5,04
	2225,00		100,00

L'acide tartrovinique se produit en chauffant de l'acide tartrique et de l'alcool. On sature le mélange par le carbonate de baryte, on filtre, et l'on fait cristalliser le tartrovinate de baryte $BaO,C^4H^5O,C^8H^4O^{10}$. Ce sel, traité par l'acide sulfurique, donne l'acide tartrovinique, qui cristallise en prismes allongés à base rhombe. Cet acide est très-soluble dans l'eau et l'alcool, et insoluble dans l'éther. Il se décompose, par l'action prolongée de l'eau, en alcool et en acide tartrique.

Les tartrovinates cristallisent facilement et se changent en tartrates quand ils sont soumis à l'action prolongée de l'eau bouillante.

(M. Guérin-Varry.)

ACIDE PARATARTROVINIQUE. $C^4H^5O,C^8H^4O^{10},HO$.

L'acide paratartrique, chauffé avec l'alcool, donne l'acide paratartrovinique, isomère de l'acide tartrovinique.

L'acide paratartrovinique forme des prismes rhomboïdaux, déliquescents à l'air, solubles dans l'eau et l'éther.

Les paratartrovinates sont cristallins et présentent les mêmes propriétés que les tartrovinates correspondants. (M. GUÉRIN-VARRY.)

ACIDE MÉCONOVINIQUE. $C^{18}H^6O^{12},2HO = C^4H^5O,C^{14}HO^{11},2HO$.

C^{18}	1350,00		47,36
H^6	75,00		2,63
O^{12}	1200,00		42,10
(HO^2)	225,00		7,91
	2850,00		100,00

L'acide méconovinique forme des aiguilles incolores, qui fondent à 158° et se dissolvent dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La dissolution d'acide méconovinique colore les sels de peroxyde de fer en rouge de sang.

Les méconovinates sont remarquables par leur stabilité. Le sel de baryte est cristallin et de couleur jaune. Le méconovinate d'argent a pour formule : $AgO,HO,C^4H^5O,C^{14}HO^{11},2HO$.

L'acide méconovinique est obtenu en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique sec à travers une dissolution d'acide méconique dans l'alcool absolu. La liqueur, abandonnée à elle-même, dépose des aiguilles d'acide méconovinique, qui sont purifiées par de nouvelles cristallisations.

Les eaux mères de ces cristaux, soumises à l'évaporation, donnent un liquide huileux qui se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline.

Ce produit est un acide nouveau qui a pour formule $(C^4H^5O)^2,C^{14}HO^{11},HO$, et que l'on a nommé *acide méconobivinique*.

ACIDE COMÉNOVINIQUE. $C^{16}H^7O^9,HO = C^4H^5O,C^{12}H^2O^8,HO$.

C^{16}	1200,00		52,17
H^7	87,50		3,80
O^9	900,00		39,13
HO	112,50		4,90
	2300,00		100,00

L'acide coménovinique forme des aiguilles anhydres qui fondent vers 135° et se subliment en partie à cette température.

L'acide coménovinique est soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il coagule l'albumine et colore en rouge les sels de peroxyde de fer.

Il est préparé en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans

de l'alcool qui tient de l'acide coménique en suspension. Lorsque cet acide est dissous, on évapore la liqueur à sec et l'on reprend le résidu par l'eau chaude, qui dépose, en se refroidissant, de beaux cristaux d'acide coménovinique.

Les coménovinates sont peu stables.

Nous donnons ici une liste des principaux acides viniques :

Acide arséniovinique	$(C^4H^5O)^2AsO^5,HO$.
Acide camphovinique	$C^4H^5O,(C^{19}H^7O^3)^2,HO$.
Acide carbovinique	$C^4H^5O,(CO^2)^2,HO$.
Acide carbamovinique	$C^4H^5O,C^2H^2AzO^3$.
Acide chloroxalovinique	$C^4Cl^5O,(C^2O^3)^2,HO$.
Acide coménovinique	$C^4H^5O,C^{12}H^2O^8,HO$.
Acide cyanurobivinique	$(C^4H^5O)^2,C^6Az^3O^3HO$.
Acide éthérophosphoreux	$C^4H^5O,PhHO^4,HO$.
Acide méconovinique	$C^4H^5O,C^{14}HO^{11},2HO$.
Acide méconobivinique	$(C^4H^5O)^2,C^{14}HO^{11},HO$
Acide mellovinique	$C^4H^5O,(C^4O^3)^2,HO$.
Acide mucovinique	$C^4H^5O,C^{12}H^8O^{14},HO$.
Acide oxalovinique	$C^4H^5O,(C^2O^3)^2,HO$.
Acide oxamovinique	$C^4H^5O,C^4H^5AzH^2$.
Acide phosphovinique	$C^4H^5O,PhO^5,2HO$.
Acide phosphobivinique	$(C^4H^5O)^2,PhO^5,HO$.
Acide sulfacétovinique	$C^4H^5O,C^4H^2O^2,(SO^3)^2,HO$.
Acide sulfocarbovinique	C^4H^5O,CO^2,CS^2,HO.
Acide bisulfocarbovinique (xanthique)	$C^4H^5O,(CS^2)^2,HO$.
Acide trisulfocarbovinique	$C^4H^5S,(CS^2)^3,HO$.
Acide sulfovinique	$C^4H^5O,(SO^3)^2,HO$.
Acide sulfoxyphosphovinique	$C^4H^5O,PhS^2O^3,2HO$.
Acide tartrovinique	$C^8H^5O,C^8H^4O^{10},HO$.
Acide paratartrovinique	$C^4H^5O,C^8H^4O^{10},HO$.

ACTION DES HYDRACIDES SUR L'ALCOOL.

ÉTHER CHLORHYDRIQUE. C^4H^5Cl.

C^4	300,00		37,23
H^5	62,50		7,75
Cl	443,20		55,02
	805,70		100,00

Propriétés. — L'éther chlorhydrique est liquide, incolore, soluble dans 24 parties d'eau. Sa densité, à 5°, est de 0,874. Il bout à 11°; aussi sa tension est-elle considérable. Lorsqu'on le verse sur la main, il s'évapore subitement et produit une vive impression de froid. Si les bouchons des appareils qui en contiennent, perdent un peu et s'ils sont légèrement humides et froids, il se produit, à leur surface, une espèce de

neige blanche, cristalline, exhalant l'odeur de l'éther chlorhydrique, et qui paraît être un hydrate de cet éther. (M. I. PIERRE.)

L'éther chlorhydrique se décompose au rouge et donne des volumes égaux d'hydrogène carboné et d'acide chlorhydrique. (THENARD.)

Cet éther se combine avec un certain nombre de sels. (M. KUHLMANN.)

Les propriétés du chlore se trouvent dissimulées dans l'éther chlorhydrique; il ne précipite pas l'azotate d'argent. Il brûle avec une flamme verte fuligineuse et donne naissance à une liqueur acide, dans laquelle la présence de l'acide chlorhydrique est facile à constater.

L'éther chlorhydrique présente une grande stabilité; il peut, en effet, être distillé sur la potasse, sans s'altérer sensiblement.

L'ammoniaque convertit lentement l'éther chlorhydrique en chlorhydrate d'éthyliaque :

$$\underbrace{C^4H^5Cl}_{\text{Éther chlorhydrique.}} = AzH^3 + \underbrace{C^4H^7Az,HCl}_{\text{Chlorhydrate d'éthyliaque.}}.$$

Un courant de chlore enlève successivement à l'éther chlorhydrique ses équivalents d'hydrogène, et le transforme finalement en sesquichlorure de carbone de Faraday. M. Regnault a obtenu à l'état de pureté toute la série de composés chlorés qui prennent naissance dans ce cas; il a pu déterminer leur densité, leur point d'ébullition et leur densité de vapeur. Ces résultats sont indiqués dans le tableau suivant :

		Densité.	Ébullition.	Densité de vapeur.	Volumes.
Éther chlorhydrique.....	C^4H^5Cl	0,874	11°	2,219	4
Éther bichloré.....	$C^4H^4Cl^2$	1,174	64°	3,478	4
Éther trichloré.....	$C^4H^3Cl^3$	1,372	75°	4,530	4
Éther quadrichloré.....	$C^4H^2Cl^4$	1,539	102°	5,799	4
Éther quintichloré.....	C^4HCl^5	1,640	146°	6,974	4
Sesquichlorure de carbone..	C^4Cl^6.				

La densité, le point d'ébullition et la densité de vapeur des éthers chlorhydriques chlorés augmentent donc avec la proportion de chlore. Quoique les propriétés de ces substances soient essentiellement différentes, leur molécule ne change pas, car la condensation reste toujours la même. Les formules correspondent toutes à 4 volumes de vapeur. Si la condensation varie dans le sesquichlorure de carbone de Faraday C^4Cl^6, c'est que ce dernier corps n'appartient plus à la série de l'éther chlorhydrique.

PRÉPARATION. — L'éther chlorhydrique prend naissance toutes les fois que l'acide chlorhydrique se trouve en présence de l'éther.

Il peut être préparé en distillant dans une cornue de verre des volumes égaux d'acide chlorhydrique du commerce et d'alcool; on fait commu-

niquer la cornue avec deux flacons ; le premier flacon est plein d'eau, et sert à laver l'éther chlorhydrique : ce dernier vient se condenser dans le second flacon, qui est entouré de glace. (THENARD.)

L'éther chlorhydrique s'obtient encore en distillant de l'alcool saturé de gaz chlorhydrique. L'éther chlorhydrique traverse un premier flacon qui contient un peu d'eau, puis un second flacon plein d'acide sulfurique, et enfin un troisième flacon laveur qui est plein d'eau. L'éther sortant du dernier flacon passe dans un tube rempli de chlorure de calcium, et vient se condenser dans un petit ballon entouré d'un mélange réfrigérant.

ÉTHER BROMHYDRIQUE. C^4H^5Br.

C^4	300,00		22,01
H^5	62,50		4,58
Br	1000,00		73,41
	1362,50		100,00

L'éther bromhydrique est préparé en mettant l'alcool en contact avec du bromure de phosphore, qui, en présence de l'eau, donne naissance, comme on le sait, à de l'acide bromhydrique ; ce mélange, soumis à la distillation, donne un liquide très-volatil, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau, qui est l'éther bromhydrique. (SERULLAS.)

Cet éther peut encore être obtenu en mettant dans une cornue tubulée 150 parties d'alcool, 12 parties de phosphore et 100 de brôme. Le brôme et le phosphore doivent être introduits par petites portions à cause de la vivacité de la réaction. On distille ensuite. Le produit distillé est repris par l'eau. L'éther se précipite ; on décante et l'on distille sur du chlorure de calcium fondu.

L'éther bromhydrique bout à 40°,7, sous la pression de $0^m,757$; sa densité est de 1,43. La densité de sa vapeur est égale à 3,754.

Lorsqu'on fait passer sa vapeur à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, il se décompose en acide bromhydrique et en gaz oléfiant.

Il brûle difficilement avec une flamme verte en dégageant beaucoup d'acide bromhydrique ; il a une odeur vive, éthérée, suffocante et se décompose à une température voisine du rouge sombre. L'éther bromhydrique, traité par l'ammoniaque, se transforme en bromhydrate d'éthylamine.

ÉTHER IODHYDRIQUE. C^4H^5I.

C^4	300,00		15,39
H^5	62,50		3,20
I	1586,00		81,41
	1948,50		100,00

L'éther iodhydrique a été découvert par Gay-Lussac. Il est obtenu en distillant de l'alcool saturé de gaz iodhydrique.

Il est préparé plus facilement en introduisant dans une cornue tubulée 12 parties d'alcool, de phosphore, d'iode, et en opérant comme pour l'éther bromhydrique. Dans ces deux opérations, il est bon, pour éviter tout accident, d'employer du phosphore rouge.

L'éther iodhydrique est liquide, incolore, neutre aux réactifs colorés; son odeur est éthérée et pénétrante; il bout à 64°,8. Sa densité est égale à 1,975 à 0°; la densité de sa vapeur est égale à 5,47; il brûle difficilement en répandant des vapeurs abondantes d'iode; il se colore rapidement à l'air, surtout sous l'influence de la lumière solaire.

L'éther iodhydrique, chauffé avec de l'eau à 150° dans un tube scellé à la lampe, se transforme en éther et en acide iodhydrique. En faisant passer sa vapeur à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge sombre, M. E. Kopp a obtenu le composé $C^4H^4I^2$. Cet éther se transforme en éther chlorhydrique sous l'influence du chlore. (M. I. PIERRE.)

Le chlore attaque très-facilement l'éther iodhydrique : il se dépose de l'iode et l'on obtient de l'éther chlorhydrique. La potasse en dissolution aqueuse n'agit pas immédiatement sur l'éther chlorhydrique : lorsqu'elle est en dissolution alcoolique, elle l'attaque au contraire très-rapidement.

L'oxyde d'argent agit promptement sur l'éther iodhydrique à la température de l'ébullition : si l'on fait intervenir l'eau, l'éther se convertit en alcool et en iodure d'argent.

L'ammoniaque, surtout en dissolution alcoolique, attaque l'éther iodhydrique à l'aide de la chaleur en produisant des bases qui n'en diffèrent que par la substitution de l'éthyle à l'hydrogène.

L'éther iodhydrique, en agissant sur les sels anhydres d'argent, produit de l'iodure d'argent et un éther composé.

Les métaux exercent sur l'éther iodhydrique une action toute particulière.

L'éther iodhydrique, chauffé en présence du zinc, à la température de 150°, se convertit en un mélange d'éthyle, d'hydrure d'éthyle et de gaz oléfiant :

$$\underbrace{3(C^4H^5I)}_{\text{Éther iodhydrique.}} + 3Zn = \underbrace{3(ZnI)}_{\text{Iodure de zinc.}} + \underbrace{C^4H^5}_{\text{Éthyle.}} + \underbrace{C^4H^6}_{\text{Hydrure d'éthyle.}} + \underbrace{C^4H^4}_{\text{Gaz oléfiant.}}.$$

Le cadmium réagit d'une manière semblable sur l'éther iodhydrique. (M. SCHÜLER.)

Si l'on traite l'éther iodhydrique par le zinc, en présence de l'eau, on obtient de l'hydrure d'éthyle, de l'iodure et de l'oxyde de zinc :

$$\underbrace{2(C^4H^5I)}_{\text{Éther iodhydrique.}} + 2HO + 4Zn = \underbrace{2(C^4H^6)}_{\text{Hydrure d'éthyle.}} + \underbrace{2(ZnI)}_{\text{Iodure de zinc.}} + \underbrace{2(ZnO)}_{\text{Oxyde de zinc.}}.$$

Si la réaction a lieu en présence de l'alcool :

$$2C^4H^5I + 2C^4H^6O^2 + 4Zn = \underbrace{2C^4H^6}_{\text{Hydrure d'éthyle.}} + \underbrace{C^8H^{10}O^2}_{\text{Ether.}} + 2\,\underbrace{ZnI,ZnO}_{\text{Oxyiodure de zinc.}}$$

L'étain attaque l'éther iodhydrique et donne une masse cristalline d'iodure de stannéthyle. (MM. CAHOURS et RICHE.)

Enfin l'alliage de potassium et d'antimoine transforme l'éther iodhydrique en stibéthyle. M. FRANKLAND.

L'éther iodhydrique peut être obtenu directement par la combinaison du gaz oléfiant et de l'acide iodhydrique : l'opération doit être conduite de la manière suivante :

Dans un ballon d'un litre, à long col, on introduit un tube scellé renfermant 20 centimètres cubes environ d'une solution aqueuse saturée d'acide iodhydrique, on étrangle le col du ballon à la lampe ; on déplace l'air qu'il renferme à l'aide d'un courant prolongé de gaz oléfiant sec et pur ; puis on scelle le col du ballon à la lampe. On l'agite alors avec précaution, de façon à briser le tube d'acide iodhydrique qui se trouve dans son intérieur et à mettre l'hydracide en contact avec le carbure d'hydrogène. Pour effectuer la réaction, on place le ballon dans un bain-marie et on le maintient à 100° pendant cinquante heures. Au bout de ce temps, la combinaison est accomplie : le vide s'est produit à l'intérieur du vase, par suite de l'absorption du gaz oléfiant.

On ouvre le ballon ; on y introduit une solution alcaline, afin de saturer l'excès d'hydracide : l'éther iodhydrique se précipite au fond du vase sous la forme d'une couche huileuse et incolore ; on le décante à l'aide d'un tube effilé. (M. BERTHELOT.)

ÉTHER FLUORHYDRIQUE. C^4H^5Fl.

C^4	300,00		50,17
H^5	62,50		10,45
Fl	235,43		39,38
	597,93		100,00

L'éther fluorhydrique est liquide, incolore, fluide et très-volatil. Il brûle avec une flamme bleue en dégageant de l'acide fluorhydrique.

L'éther fluorhydrique attaque le verre ; aussi doit-on le conserver dans un vase de platine.

Pour l'obtenir, on fait rendre des vapeurs d'acide fluorhydrique dans de l'alcool absolu et refroidi. Cet alcool, soumis ensuite à la distillation, fournit un liquide incolore qui abandonne l'éther fluorhydrique lorsqu'il est mis en contact avec l'eau. (M. REINSCH.)

ÉTHER CYANHYDRIQUE. $C^6H^5Az = C^4H^5Cy$.

C^6	450,00		65,45
H^5	62,50		9,09
Az	175,00		25,46
	687,50		100,00

PROPRIÉTÉS. — L'éther cyanhydrique est liquide, incolore, très-vénéneux, d'une odeur alliacée; il bout à 82°. Sa densité est de 0,787. Il est inflammable, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther.

Le potassium attaque vivement l'éther cyanhydrique; il se produit, dans cette réaction, une certaine quantité d'hydrure d'éthyle C^4H^6, du cyanure de potassium et un alcaloïde $C^{18}H^{15}Az$, polymère de l'éther cyanhydrique, qui a été nommé *cyanéthine*.

La cyanéthine est blanche, sans odeur et presque sans saveur : son point de fusion est à 180°, et son point d'ébullition à 280°. Mais, à cette température, elle commence à se décomposer. Cette base est soluble dans l'alcool, très-peu soluble dans l'eau froide et un peu plus soluble dans l'eau bouillante.

L'azotate, le sulfate, le chlorhydrate, le chloroplatinate et l'acétate de cyanéthine ont été obtenus. (MM. FRANKLAND et KOLBE.)

L'éther cyanhydrique, versé dans une solution bouillante de potasse, se transforme en métacétate de potasse; il se dégage de l'ammoniaque : $C^6H^5Az + KO + 4HO = KO,C^6H^5O^3 + HO + AzH^3$. L'acide sulfurique étendu d'eau agit comme la potasse.

PRÉPARATION. — L'éther cyanhydrique a été obtenu en exposant à l'action d'une chaleur douce un mélange de parties égales de sulfovinate de potasse et de cyanure de potassium.

L'éther cyanhydrique peut encore être produit en faisant réagir l'acide phosphorique anhydre sur la métacétamide et sur le métacétate d'ammoniaque. (M. PELOUZE.)

ÉTHER SULFHYDRIQUE. C^4H^5S.

C^4	300,00		53,33
H^5	62,50		11,11
S	200,00		35,56
	562,50		100,00

M. Regnault a obtenu l'éther sulfhydrique par double décomposition, en faisant réagir sur l'éther chlorhydrique le monosulfure de potassium

en dissolution dans l'alcool. Cette réaction peut se représenter par la formule suivante : $C^4H^5Cl + KS = KCl + C^4H^5S$.

L'éther sulfhydrique doit être lavé avec de l'eau à plusieurs reprises, puis desséché sur du chlorure de calcium.

L'éther sulfhydrique est incolore; il bout à 75°. Sa densité est égale à 0,825 ; sa densité de vapeur est de 3,13. La formule C^4H^5S correspond à 2 volumes de vapeur. Son odeur est excessivement désagréable.

L'éther sulfhydrique, traité par le chlore, donne naissance à un produit huileux, très-fétide, qui a pour formule C^4HCl^4S.

Le bichlorure de mercure et le bichlorure de platine forment avec l'éther sulfhydrique des composés cristallisables.

MERCAPTAN. $C^4H^6S^2 = C^4H^5S,HS$.

C^4	300,00		38,70
H^6	75,00		9,67
S^2	400,00		51,63
	775,00		100,00

L'éther sulfhydrique peut se combiner avec 1 équivalent d'hydrogène sulfuré et donner naissance à un corps qui a été nommé *mercaptan*, et qui a pour formule C^4H^5S,HS. Les partisans de la théorie de l'éthyle donnent à ce corps le nom de *sulfhydrate de sulfure d'éthyle*.

Le mercaptan est obtenu : 1° en chauffant un mélange de sulfovinate de chaux et de sulfure de potassium (M. Zeise) ; 2° en distillant l'éther chlorhydrique sur un sulfhydrate de sulfure alcalin. (M. Regnault.)

Le mercaptan est liquide, incolore, fluide ; son odeur est alliacée et insupportable ; il bout à 36°. Sa densité est égale à 0,842. Il est insoluble dans l'eau et soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Lorsqu'on le met en contact avec les oxydes métalliques, il se forme 1 équivalent d'eau, et l'hydrogène de l'acide sulfhydrique est remplacé par 1 équivalent de métal.

La formule suivante représente l'action de l'oxyde de plomb sur le mercaptan : $C^4H^5S,HS + PbO = HO + PbS,C^4H^5S$. Quelques chimistes considèrent ce composé comme formé par la combinaison du sulfure d'éthyle avec du sulfure de plomb ; d'autres l'envisagent comme une combinaison de plomb et de mercaptan et lui donnent le nom de *mercapture de plomb*.

La facilité avec laquelle le mercaptan agit sur le mercure, lui a fait donner son nom, tiré de *mercurium captans*. Le mercaptan a été aussi comparé à un alcool dans lequel l'oxygène serait remplacé par du soufre. En effet, l'alcool a pour formule C^4H^5O,HO, et le mercaptan peut être représenté par C^4H^5S,HS.

La découverte du mercaptan et l'étude des mercaptures sont dues à M. Zeise.

Un mélange de sulfovinate de potasse et de persulfure de potassium

donne par la distillation un composé qui a pour formule $C^2H^5S^2$. Ce composé est liquide, insoluble dans l'eau; son point d'ébullition est à 51°. Vers la fin de la distillation, il se forme un liquide jaunâtre, très-peu volatil, qui a pour formule $C^4H^5S^3$.

Enfin, l'action du sulfocyanure de potassium sur le sulfovinate de chaux donne le composé $C^4H^5CyS^2$, qui est l'éther sulfocyanhydrique de l'alcool. Cet éther est insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther, d'une densité de 1,020 à 16°.

(M. CAHOURS.)

Lorsqu'on fait réagir l'acide azotique sur le bisulfure d'éthyle, le mercaptan ou l'éther sulfocyanhydrique de l'alcool, on obtient un acide qui a pour formule $C^4H^5O,(SO^2)^2,HO$, et qu'on appelle *acide sulfo-éthylolique*.

(MM. CAHOURS, KOPP, MUSPRATT.)

Les sulfo-éthylolates sont cristallisables et solubles dans l'eau.

Nous donnons ici la formule des principaux sulfo-éthylolates :

Sulfo-éthylolate de potasse..	$KO,C^4H^5O,(SO^2)^2$ (à 120°).
Sulfo-éthylolate de soude...	$NaO,C^4H^5O,(SO^2)^2,HO$.
Sulfo-éthylolate de baryte...	$BaO,C^4H^5O,(SO^2)^2,HO$.
Sulfo-éthylolate de chaux...	$CaO,C^4H^5O,(SO^2)^2$ (à 100°).
Sulfo-éthylolate de cuivre...	$CuO,C^4H^5O,(SO^2)^2,3HO$.
Sulfo-éthylolate d'argent....	$AgO,C^4H^5O,(SO^2)^2$.

ÉTHER SÉLÉNHYDRIQUE. $C^8H^{10}Se^2$ = 4 vol.

L'éther sélénhydrique est liquide, de couleur jaune, d'une odeur désagréable, et plus pesant que l'eau. Il s'enflamme avec facilité et brûle en répandant des vapeurs rouges de sélénium.

On peut considérer l'éther sélénhydrique comme du *sélénéthyle*, composé analogue au *stannéthyle*, au *bismuthéthyle*, au *stibéthyle*, etc. En effet, l'éther sélénhydrique, mis en présence de l'oxygène, du chlore, du brôme, de l'iode, de l'acide azotique, se comporte absolument comme un corps simple, et donne :

Un oxyde de sélénéthyle.....	$C^8H^{10}Se^2O^2$.
Un chlorure de sélénéthyle...	$C^8H^{10}Se^2Cl^2$.
Un bromure de sélénéthyle...	$C^8H^{10}Se^2Br^2$.
Un iodure de sélénéthyle....	$C^8H^{10}Se^2I^2$.
Un azotate de sélénéthyle....	$C^8H^{10}Se^2O^2,2AzO^5,HO$.

Dans l'action de l'acide azotique sur le sélénéthyle, il se forme, outre l'oxyde $C^8H^{10}Se^2O^2$, un acide cristallisable plus riche en oxygène et qui présente la plus grande analogie avec l'acide éthylsulfureux.

(M. JOY.)

L'éther sélénhydrique se prépare en soumettant à la distillation un mélange de parties égales de sulfovinate de potasse et de séléniure de potassium. (M. LŒWIG.)

MERCAPTAN SÉLÉNIÉ, C^4H^5Se,HSe.

Le mercaptan sélénié est incolore, très-fluide, d'une odeur très-désagréable, plus pesant que l'eau, insoluble dans ce liquide. Il se combine avec le mercure.

Le mercaptan sélénié est préparé en distillant du sulfovinate de chaux avec du séléniure de potassium : il se forme en même temps de l'éther sélénhydrique C^4H^5Se. (M. SIEMENS.)

ÉTHER TELLURHYDRIQUE. $C^8H^{10}Te^2$ = 4 vol.

Cet éther est rougeâtre ; il bout au-dessous de 100° ; il s'altère facilement au contact de l'air : sa coloration est due probablement à un commencement d'altération.

L'éther tellurhydrique se produit en distillant un mélange de sulfovinate de baryte et de tellurure de potassium.

L'éther tellurhydrique peut être considéré comme du *telluréthyle*, radical composé jouant le rôle de corps simple. Il se combine, en effet, avec les métalloïdes et donne un oxyde, un chlorure, un bromure, un iodure, un fluorure et un sulfure de telluréthyle et divers autres composés.

En s'unissant aux acides, il forme des sels bien définis, sur lesquels nous reviendrons plus loin.

Nous donnerons la formule de plusieurs composés de telluréthyle :

Oxyde de telluréthyle.....	$C^8H^{10}Te^2,O^2$.
Sulfure de telluréthyle.....	$C^8H^{10}Te^2,S^2$.
Fluorure de telluréthyle.....	$C^8H^{10}Te^2,F^2$.
Chlorure de telluréthyle.....	$C^8H^{10}Te^2Cl^2$.
Oxychlorure de telluréthyle..	$C^8H^{10}Te^2,Cl^2,C^8H^{10}Te^2,O^2$.
Bromure de telluréthyle.....	$C^8H^{10}Te^2,Br^2$.
Oxybromure de telluréthyle..	$C^8H^{10}Te^2Br^2,C^8H^{10}Te^2O^2$.
Iodure de telluréthyle.....	$C^8H^{10}Te^2,I^2$.
Oxyiodure de telluréthyle....	$C^8H^{10}Te^2,I^2,C^8H^{10}Te^2O^2$.
Sulfate de telluréthyle.....	$C^8H^{10}Te^2,O^2,SO^3,HO$.
Oxalate de telluréthyle.....	$C^8H^{10}Te^2,O^2,C^2O^3,HO$.

ACTION DU PERSULFURE DE PHOSPHORE SUR L'ALCOOL.

ÉTHER DISULFOPHOSPHORIQUE.

Lorsqu'on fait réagir le persulfure de phosphore sur l'alcool, il ne se produit que de très-petites quantités de mercaptan ; mais lors même que l'on évite avec beaucoup de soin toute trace d'eau, il se dégage toujours de l'hydrogène sulfuré : lorsqu'on chauffe au bain-marie la dissolution claire, d'une consistance épaisse, il ne distille aucune trace de mercaptan, et c'est seulement lorsqu'on chauffe à une température bien plus

élevée que la masse se boursoufle fortement et qu'il se volatilise une grande quantité d'une liqueur jaunâtre qui, par la distillation fractionnée, se sépare en mercaptan, éther sulfhydrique et bisulfure d'éthyle : après l'opération, il reste comme résidu de l'acide phosphorique et du soufre.

L'action du persulfure de phosphore sur l'alcool est comparable à celle de l'acide phosphorique anhydre et peut être exprimée par l'équation :

$$5(C^4H^6O^2) + 2(PS^5) = 4(HS + \underbrace{2(C^4H^5O),HO,PS^2O^3}_{\text{Acide diéthylosulfophosphorique.}} + \underbrace{3(C^4H^5O),PS^4O}_{\text{Éther disulfophosphorique.}}.$$

Dans cette réaction, les deux produits indiqués sont obtenus en quantité très-considérable et peuvent être facilement purifiés.

L'*acide diéthylosulfophosphorique* constitue un liquide visqueux, possédant une saveur acide et un peu amère, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Ses dissolutions, lorsqu'elles sont étendues, peuvent être portées à l'ébullition sans que l'acide se décompose; mais, par la distillation sèche, celui-ci se détruit et donne du mercaptan.

L'acide diéthylosulfophosphorique forme des sels très-stables, dont la plupart se dissolvent dans l'eau, dans l'alcool et même dans l'éther. Le sel d'argent, presque insoluble dans l'eau, est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'*éther disulfophosphorique* (*disulfophosphate triéthylique*) $3(C^4H^5O),PS^4O$ constitue un liquide oléagineux, d'une odeur à la fois aromatique et alliacée. Il peut être distillé sans altération avec les vapeurs d'eau. Traité par une solution alcoolique de sulfhydrate de potassium ou d'ammonium, il donne les sels d'un nouvel acide, l'*acide diéthyldisulfophosphorique* $2(C^4H^5O),HO,PS^4O$ qui se forme en vertu de la réaction suivante :

$$3(C^4H^5O),PS^4O + KS,HS = 2(C^4H^5O),KO,PS^4O + C^4H^6S^2.$$

Ce nouvel acide ressemble beaucoup, par ses propriétés physiques, sa solubilité et celle de ses combinaisons salines, à l'acide diéthylosulfophosphorique. Il se forme à l'état de liberté par l'action du disulfophosphate triéthylique sur le mercaptan. Les deux corps, chauffés dans un tube fermé, réagissent et donnent du sulfure d'éthyle et de l'acide diéthyldisulfophosphorique sous forme d'une masse transparente et amorphe.

En substituant, dans cette réaction, le mercaptan méthylique au mercaptan ordinaire, on obtient, indépendamment de l'acide diéthyldisulfophosphorique, du sulfure double d'éthyle et de méthyle. Ces curieuses réactions, dans lesquelles l'analogie des composés oxygénés et des composés sulfurés de l'éthyle se manifeste d'une manière si évidente, sont exprimés par l'équation :

$$3(C^4H^5O),PS^4O + C^2H^4S^2 = 2(C^4H^5O),HO,PS^4O + (C^4H^5),(C^2H^3)S^2.$$

Lorsqu'on fait réagir le même éther disulfophosphorique sur l'alcool amylique, on obtient de l'acide diéthylsulfophosphorique et du sulfure double d'amyle et d'éthyle, conformément à l'équation :

$$3(C^4H^5O),PS^4O + C^{10}H^{12}O^2 = 2(C^4H^5O),HO,PS^2O^3 + (C^4H^5),(C^{10}H^{11})S^2.$$

Le *tétrasulfophosphate éthylique*, qui constitue l'éther phosphorique tribasique dans lequel tout l'oxygène a été remplacé par du soufre, se forme en quantité notable par l'action du persulfure de phosphore sur le mercaptan ou mieux sur le mercaptide de mercure :

$$3(C^4H^5HgS^2 + 2(PS^5) = 4HgS + 2(C^4H^5S),HgS,PS^5 + 3C^4H^5S,PS^5.$$

L'éther tétrasulfophosphorique constitue un liquide oléagineux, jaune clair, qui ressemble beaucoup à l'éther disulfophosphorique, mais qui se décompose plus facilement que cet éther. Lorsqu'on le traite par une solution alcoolique de sulfhydrate de potasse, il donne du diéthylosulfophosphate de potassium. Le diéthylsulfophosphate de mercure, formé en même temps que l'éther tétrasulfophosphorique, constitue de petits prismes brillants qui ne peuvent pas être séparés, sans se décomposer, du sulfure de mercure qui prend naissance dans la même réaction. L'alcool absolu bouillant le dissout en le décomposant. Il se dégage du mercaptan, et, par le refroidissement, il se sépare des aiguilles d'un blanc d'argent qui ne sont autre chose que le sel de mercure de l'acide diéthyldisulfophosphorique. (M. CARIUS.)

ÉTHERS FORMÉS PAR LES OXACIDES ET LES ACIDES ORGANIQUES.

ÉTHER SULFURIQUE NEUTRE. $C^4H^5O^4S = C^4H^5O,SO^3$.

C^4	300,00		31,16
H^5	62,50		6,49
O^4	400,00		41,58
S	200,00		20,77
	962,50		100,00

L'éther sulfurique neutre est un liquide oléagineux, incolore, d'une saveur âcre et brûlante, d'une odeur de menthe poivrée, d'une densité de 1,120. Il se décompose entre 130° et 140°, en donnant du gaz sulfureux, de l'alcool et du gaz oléfiant.

Le sulfhydrate de sulfure de potassium le convertit en mercaptan et en sulfate de potasse. L'éther sulfurique, mis en contact avec l'eau, disparaît, et il se forme une liqueur acide qui contient de l'acide méthionique, de l'acide iséthionique et de l'acide sulfovinique.

L'éther sulfurique neutre s'obtient en faisant réagir l'acide sulfurique anhydre sur l'éther ordinaire. (M. WETHERILL.)

Le gaz ammoniac sec réagit sur l'éther sulfurique neutre et donne un sel particulier, le *sulféthamate d'ammoniaque* $AzH^3,HO,C^{16}H^{22}AzS^4O^{15}$.

Ce sel, chauffé avec l'oxyde de plomb, se convertit en sulféthamate de plomb.

Le sulféthamate de plomb, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne l'acide sulféthamique $C^{16}H^{22}AzS^4O^{15},HO$ (M. STRECKER).

ÉTHER SULFUREUX. $C^4H^5O^3S = C^4H^5O,SO^2$.

C^4	300,00		34,78
H^5	62,50		7,24
O^3	300,00		34,78
S	200,00		23,20
	862,50		100,00

L'éther sulfureux est liquide, incolore ; son odeur a quelque analogie avec la menthe ; son point d'ébullition est à 160°,3. Sa densité est de 1,085 à 16°, et de 1,106 à 0°. Il conserve sa limpidité à 13°. Sa flamme est bleuâtre ; l'air humide le décompose. L'action du chlore sur l'éther sulfurique est très-vive ; elle donne des cristaux de sesquichlorure de carbone et un mélange d'acide chlorosulfurique et d'aldéhyde perchloré.

L'éther sulfureux s'obtient par la réaction du protochlorure de soufre sur l'alcool absolu. (MM. EBELMEN et BOUQUET.)

ÉTHER AZOTIQUE. $C^4H^5O^6Az = C^4H^5O,AzO^5$.

C^4	300,00		26,37
H^5	62,50		5,49
O^6	600,00		52,76
Az	175,00		15,38
	1137,50		100,00

L'éther azotique, découvert par M. Millon, est liquide, d'une odeur suave et d'une saveur sucrée ; il est insoluble dans l'eau. Sa densité à 17° est de 1,112. Il bout à 85° ; lorsqu'on le porte à une température élevée, il détone violemment. Il est décomposé par une dissolution alcoolique de potasse, donne de l'azotate de potasse et régénère de l'alcool. La dissolution aqueuse de potasse est sans action sur l'éther azotique.

Si, après avoir dissous cet éther dans l'alcool ammoniacal, on fait passer un courant d'acide sulfhydrique dans la liqueur légèrement chauffée, il se dépose du soufre et l'on obtient de l'ammoniaque et du mercaptan :

$$C^4H^5AzO^6 + 10HS = 8S + 6HO + AzH^3 + C^4H^5S,HS.$$

Il existe une combinaison cristalline d'éther azotique et d'azotate basique de mercure.

Ce composé a pour formule $C^4H^5O,AzO^5 + 3HgO,AzO^5$; il est insoluble dans l'eau et l'alcool ; lorsqu'on le chauffe, il se décompose avec déflagration. (MM. Sobrero et Selmi.)

L'éther azotique ordinaire résiste assez bien à l'action des alcalis hydratés, et fournit, suivant les conditions, tantôt de l'éther ordinaire, tantôt de l'alcool. Si l'alcali est très-étendu, la réaction opérée à 100° en vase scellé est encore incomplète au bout de trente-cinq heures, et elle fournit seulement de l'alcool. Mais, avec la potasse solide, on obtient de l'alcool, de l'éther ordinaire et une matière brune et humoïde fort abondante. (M. Berthelot.)

L'éther azotique est préparé en faisant réagir sur l'alcool de l'acide azotique débarrassé d'acide azoteux au moyen de l'urée. On mélange des poids égaux d'acide azotique d'une densité de 1,401 et d'alcool à 35°. 150 grammes de ce mélange sont introduits dans une cornue, et additionnés d'environ 2 ou 3 grammes d'azotate d'urée ; on distille avec précaution, et l'on obtient, dans le récipient, de l'éther azotique, qu'il faut laver à l'eau alcaline et distiller sur du chlorure de calcium. Il est important d'enlever à l'acide azotique qui doit servir à cette préparation, l'acide chlorhydrique qu'il contient, au moyen de l'azotate d'argent, car cet acide paralyserait l'action de l'acide azotique.

ÉTHER AZOTEUX. $C^4H^5O^4Az = C^4H^5O,AzO^3$.

C^4	300,00		32,00
H^5	62,50		6,66
O^4	400,00		42,66
Az	175,00		18,68
	937,50		100,00

L'éther azoteux a une odeur de pomme de reinette ; il est rarement pur et contient presque toujours de l'aldéhyde ; il bout à 21°. Sa densité est de 0,886. Il se décompose spontanément et dégage du deutoxyde d'azote ; il n'est pas rare de voir un flacon dans lequel cet éther a été conservé, se briser à cause du dégagement de bioxyde d'azote.

La décomposition de l'éther azoteux devient très-active en présence de l'eau et surtout de l'eau rendue alcaline.

L'acide malique est un produit constant de cette décomposition. (Berzelius.)

Lorsqu'on fait passer de l'éther azoteux à travers un tube de porcelaine, il se décompose et produit de l'eau, du bicarbonate et du cyanhydrate d'ammoniaque, une matière huileuse et des gaz consistant en azote, bioxyde d'azote, oxyde de carbone et hydrogène carboné ; il se dépose aussi un peu de charbon.

Les vapeurs de cet éther, chauffées à 400° en présence de l'éponge de platine, donnent du bi-oxyde d'azote. A une température plus élevée, on obtient du gaz des marais, de l'oxyde de carbone, de l'acide cyanhydrique, de l'ammoniaque et du charbon.

L'acide sulfhydrique décompose énergiquement l'éther azoteux ; il se produit de l'eau, de l'ammoniaque, de l'alcool et du soufre qui se dépose :

$$(AzO^3,C^4H^5O) + 6SH = C^4H^6O^2 + 2HO + AzH^3 + 6S.$$

(M. Kuhlmann.)

L'éther azoteux peut être préparé par trois procédés différents : 1° en faisant arriver dans de l'alcool à 85°, étendu de 1 partie d'eau, de l'acide azoteux que l'on produit en dissolvant de l'amidon dans l'acide azotique ; 2° en distillant 3 parties d'alcool à 85° avec 2 parties d'acide azotique d'une densité de 1,244 ; 3° en chauffant un mélange de 11 grammes d'azotate d'ammoniaque, 8 grammes d'acide sulfurique et 9 grammes d'alcool. (M. Pedroni.) La réaction de l'acide azotique sur l'alcool est excessivement violente ; il faut s'empresser d'enlever le feu dès qu'elle commence ; on adapte à la cornue une série de flacons dans lesquels l'éther vient se condenser.

DÉCOMPOSITION DE L'ÉTHER AZOTEUX.

D'après Berzelius, l'éther azoteux se décompose en présence de l'eau, de l'eau de chaux ou d'une dissolution de sulfite de protoxyde de fer, en acide malique, en bioxyde d'azote et en d'autres produits. Ce fait n'a pas été vérifié par l'expérience. Mais lorsqu'on examine le liquide acide dont l'éther azoteux a été séparé par le procédé de Black, on y trouve une certaine quantité d'un acide particulier, l'*acide glyoxylique*, qui peut être envisagé comme un produit d'oxydation de l'alcool et qui sera examiné plus loin. On y rencontre en outre de l'acide glycolique et du glyoxal. (M. Debus.)

ÉTHER PERCHLORIQUE. $C^4H^5O^8Cl = C^4H^5O,ClO^7$.

C^4	300,00		18,68
H^5	62,50		3,89
O^8	800,00		49,83
Cl	443,20		27,60
	1605,70		100,00

L'éther perchlorique a été découvert par M. Wœhler. MM. Clark Haré et Martin Boyé l'ont obtenu facilement en soumettant à la distillation un mélange de sulfovinate de potasse et de perchlorate de baryte.

L'éther perchlorique est liquide, d'une odeur agréable, d'une saveur piquante ; il est plus lourd que l'eau ; son point d'ébullition est plus élevé

que 100°. Il est très-dangereux à manier : il détone avec une violence extrême sous l'influence de la chaleur ou par le frottement ; souvent même il détone spontanément.

ÉTHER BORIQUE. $C^4H^5O^7B = C^4H^5O,BO^6$.

C^4	300,00		22,47
H^5	62,50		4,68
O^7	700,00		52,45
B	272,41		20,40
	1334,91		100,00

La découverte importante de l'éther borique est due à Ebelmen. Ce chimiste a reconnu que l'acide borique anhydre se dissout dans l'alcool absolu avec dégagement de chaleur ; en soumettant cette liqueur à la distillation, reprenant le résidu par l'éther, décantant la dissolution éthérée et la distillant jusqu'à 200°, on obtient un liquide visqueux et transparent qui peut être considéré comme de l'éther borique.

Cet éther est vitreux ; chauffé à 50°, il peut s'étirer en fils très-déliés ; il a une faible odeur éthérée ; sa saveur est brûlante. Chauffé à 300°, il se décompose en dégageant de l'alcool et du gaz oléfiant ; il brûle avec une flamme verte. Traité par l'eau bouillante, il se décompose en alcool et en acide borique. L'éther borique est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther.

MM. Ebelmen et Bouquet ont obtenu un autre éther borique qui a pour formule : $(C^4H^5O)^6,BO^6$.

Ce dernier composé est liquide, incolore, d'une saveur chaude et amère. Sa densité à 0° est de 0,8849. Son point d'ébullition est à 119°. Il se produit en faisant agir de l'alcool absolu sur le chlorure de bore.

ÉTHERS SILICIQUES.

La découverte des éthers siliciques est due à Ebelmen. Ce chimiste est parvenu à préparer trois combinaisons distinctes de la silice avec l'éther, contenant, pour la même proportion d'éther, des quantités d'acide silicique croissant comme les nombres 1, 2 et 4. Ces composés prennent naissance dans la réaction du chlorure de silicium sur l'alcool.

ÉTHER SILICIQUE TRIBASIQUE. $C^{12}H^{15}O^6Si = (C^4H^5O)^3,SiO^3$.

C^{12}	900,00		46,05
H^{15}	187,50		9,59
O^6	600,00		30,70
Si	266,82		13,66
	1954,32		100,00

PROPRIÉTÉS. — L'éther silicique tribasique est liquide, incolore, lim-

pide, d'une odeur éthérée agréable, d'une saveur forte et poivrée, d'une densité de 0,933 à + 20°. Il nage à la surface de l'eau, comme une huile; mais, au bout de quelque temps, il se décompose en donnant de l'alcool et un dépôt de silice :

$$(C^4H^5O)^3,SiO^3 + 3HO = SiO^3 + 3(C^4H^6O^2).$$

L'éther silicique, soumis à l'action prolongée de l'air humide, finit par se solidifier en une masse transparente, d'abord molle, qui durcit assez pour rayer faiblement le verre. Ce produit, dont l'éclat, la cassure et la transparence sont tout à fait comparables à ceux du cristal de roche, est un hydrate d'acide silicique qui a pour formule : $(SiO^3)^2,(HO)^3$.

L'éther silicique est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther; l'eau le précipite de cette dissolution : il brûle avec une flamme blanche, accompagnée de silice en poussière excessivement fine, qui appartient à la modification insoluble dans les acides.

Le chlore sec forme avec l'éther silicique des composés chlorés mal connus.

Préparation. — Quand on verse lentement de l'alcool absolu dans du chlorure de silicium, il se produit un dégagement abondant de gaz acide chlorhydrique et la température du mélange s'abaisse. Mais lorsque le poids de l'alcool est à peu près égal à celui du chlorure de silicium, la température de la masse s'élève.

Si, après avoir introduit ce dernier mélange dans une cornue tubulée portant un thermomètre, on échauffe graduellement, il se dégage une grande quantité de gaz acide chlorhydrique, et il distille entre 160° et 180° un produit qui est recueilli à part. Ce produit, qui représente la presque totalité du liquide contenu dans la cornue, étant redistillé avec quelques gouttes d'alcool absolu et soumis ensuite à une nouvelle rectification, donne, entre 165° et 170°, de l'éther silicique presque pur. Une troisième distillation fournit un éther pur dont le point d'ébullition est fixé entre 165° et 166°.

ÉTHER SILICIQUE SESQUIBASIQUE. $(C^4H^5O)^3,(SiO^3)^2$.

L'éther silicique sesquibasique est incolore, d'une densité de 1,079, d'une saveur et d'une odeur faibles. Il se décompose très-lentement au contact de l'eau; il est insoluble dans l'eau : l'éther et l'alcool le dissolvent en toutes proportions. Il est moins combustible que l'éther silicique tribasique et beaucoup plus difficile à décomposer par l'eau.

L'éther silicique sesquibasique se produit en même temps que l'éther $(C^4H^5O)^3,SiO^3$, par l'action du chlorure de silicium sur l'alcool absolu; son point d'ébullition est environ à 320°. Il est préparé plus facilement en remplaçant l'alcool absolu par de l'alcool contenant 16 pour 100 d'eau.

Le mélange de cet alcool aqueux et de chlorure de silicium distille entre 160° et 350°. Lorsque le thermomètre marque 350°, on change de récipient et l'on continue la distillation à feu nu. Le liquide passe à la distillation en quelques minutes : c'est l'éther silicique sesquibasique $(C^4H^5O)^3,(SiO^3)^2$ qui est obtenu dans ce cas.

L'éther silicique tribasique est converti en éther sesquibasique, en lui ajoutant une quantité calculée d'alcool assez concentré pour dissoudre facilement cet éther; le mélange, soumis à la distillation, commence à bouillir à 90°, puis son point d'ébullition s'élève rapidement à 350°. A ce moment, une simple addition d'eau le dédouble en alcool et en éther sesquibasique. L'équation suivante rend compte de la transformation de l'éther silicique tribasique en éther sesquibasique :

$$2[(C^4H^5O)^3,SiO^3] + 3H\Theta = (C^4H^5O)^3,(SiO^3)^2 + 2(C^4H^6O^2).$$

ÉTHER SILICIQUE AVEC EXCÈS DE SILICE. $(C^4H^5O)^3,(SiO^3)^4$.

Cet éther se forme en ajoutant une petite quantité d'alcool aqueux à l'éther silicique sesquibasique, ou aux produits qui entrent en ébullition entre 200° et 360°, et qui résultent du mélange du chlorure de silicium avec de l'alcool aqueux. Quand le produit contenu dans la cornue, après le dégagement des liquides volatils, commence à devenir visqueux, l'opération est terminée. La matière se solidifie par le refroidissement; elle est transparente, d'une couleur un peu ambrée; elle constitue une combinaison d'acide silicique et d'éther contenant plus de silice que les deux précédentes, et ayant pour formule $(C^4H^5O)^3,(SiO^3)^4$.

Cet éther est inaltérable à l'air; il se ramollit à peine à 100°; une chaleur élevée le décompose en silice, et en éther sesquibasique qui distille.

ÉTHER CARBONIQUE. $C^5H^5O^3 = C^4H^5O,CO^2$.

C^5	375,00	.....	50,84
H^5	62,50	.....	8,47
O^3	300,00	.....	40,69
	737,50		100,00

L'éther carbonique est liquide, incolore, très-fluide, d'une odeur douce et aromatique. Sa densité est égale à 0,965. Il bout à 125°. La formule C^4H^5O,CO^2 représente 2 volumes d'éther carbonique. Cet éther s'enflamme assez difficilement; il est insoluble dans l'eau; une dissolution alcoolique de potasse le décompose facilement.

Il est obtenu en soumettant à chaud l'éther oxalique à l'action du potassium ou du sodium; il se dégage de l'éther carbonique et de l'oxyde de carbone en abondance pendant toute la durée de la distillation. Le résidu de la cornue contient de l'oxalate de potasse. L'éther carbonique doit être rectifié sur du chlorure de calcium. (M. ETTLING.)

ÉTHER CARBONIQUE BICHLORÉ. $C^4H^3Cl^2O,CO^2$.

Lorsqu'on fait passer à la lumière diffuse un courant de chlore sec dans l'éther carbonique, jusqu'à ce que le chlore cesse d'être absorbé, et que, pour terminer la réaction, on chauffe le liquide à 70° ou 80°, l'éther carbonique perd 2 équivalents d'hydrogène et gagne 2 équivalents de chlore. Cet éther chloré contient du chlore libre et de l'acide chlorhydrique, dont on le débarrasse en le chauffant à 70° ou 80°, et en faisant passer dans le liquide un courant d'acide carbonique sec.

L'éther carbonique bichloré $C^4H^3Cl^2O,CO^2$ est liquide, incolore, d'une odeur agréable; il est beaucoup plus lourd que l'eau, insoluble dans ce liquide, très-soluble dans l'alcool. (M. Cahours.)

ÉTHER CARBONIQUE PERCHLORÉ. C^4Cl^5O,CO^2.

L'éther carbonique et l'éther carbonique bichloré absorbent du chlore sous l'influence de la radiation solaire, et se changent en un composé solide, cristallin, qui, comprimé entre des doubles de papier buvard, lavé rapidement à l'éther, et desséché dans le vide, constitue l'éther carbonique perchloré C^4Cl^5O,CO^2.

Cet éther cristallise en petites aiguilles, d'une odeur faible, qui rappelle celle des produits chlorés; il fond à une douce chaleur, et se convertit par le refroidissement en une masse cristalline. Une température plus élevée le décompose.

Les trois autres éthers carboniques chlorés dont la théorie fait supposer l'existence, ne sont pas connus.

L'éther carbonique perchloré, traité par l'ammoniaque, se décompose en produits plus ou moins variés, suivant que l'ammoniaque est gazeuse ou liquide, et même suivant la quantité d'éther sur laquelle on opère. Si la quantité de l'éther est assez petite pour que l'action de l'ammoniaque gazeuse n'élève pas beaucoup la température, on obtient de la trichloracétamide, du sel ammoniac et un sel ammoniacal amidé, non encore isolé.

Si l'on opère, au contraire, sur une quantité assez forte pour que la température s'élève au point de brunir la matière, ce n'est plus de la trichloracétamide qui se produit, mais bien une amide particulière, la *chlorocarbéthamide*.

En faisant agir l'ammoniaque liquide, on obtient de la trichloracétamide, sans chlorocarbéthamide. Mais on rencontre, parmi les autres produits, non-seulement du chlorhydrate et du carbonate d'ammoniaque, ainsi que la théorie l'indique, mais aussi du formiate, ce qui paraît indiquer une décomposition de la chlorocarbéthamide.

La chlorocarbéthamide $C^{10}Cl^7H^6Az^3O^3$ se présente sous forme de lames très-blanches ou de paillettes, fusibles entre 138° et 140°, et dont le point d'ébullition est supérieur à 260°. Son goût est sucré; elle se dis-

sout dans l'alcool, l'éther et l'eau bouillante. Cette amide, broyée à froid avec les alcalis, ne dégage pas d'ammoniaque ; elle en dégage beaucoup par l'action simultanée des alcalis et de la chaleur. La chlorocarbéthamide, mise en contact avec l'ammoniaque liquide, s'assimile 6 équivalents d'eau, et se transforme en trichloracétamate d'ammoniaque. La chlorocarbéthamide s'obtient par l'action de l'ammoniaque gazeuse sur l'éther carbonique et sur l'éther succinique chlorés ; l'éther dissout la chlorocarbéthamide et l'abandonne par évaporation. Des cristallisations réitérées dans l'eau donnent la chlorocarbéthamide pure.

(M. MALAGUTI.)

ÉTHER CHLOROXYCARBONIQUE. C^4H^5O,C^2O^3Cl.

M. Dumas, en faisant agir le gaz chloroxycarbonique COCl sur l'alcool absolu, a obtenu un composé éthéré ayant pour formule C^4H^5O,C^2O^3Cl : on peut considérer ce composé comme formé par la combinaison de l'éther carbonique avec le gaz chloroxycarbonique : $C^4H^5O,C^2O^3Cl = C^4H^5O,CO^2 + COCl$.

L'éther chloroxycarbonique est liquide, incolore, neutre ; son odeur est suffocante et excite le larmoiement ; sa densité est de 1,133 ; il bout à 90°.

L'ammoniaque décompose l'éther chloroxycarbonique, et produit un nouveau corps cristallin, l'*uréthane*. (M. DUMAS.)

L'uréthane est soluble dans l'eau, dans l'alcool ; elle se dépose de ses dissolutions en cristaux volumineux ; elle fond à 100°, et bout sans se décomposer à 180°. Les alcalis la décomposent facilement en dégageant de l'ammoniaque. L'uréthane peut être considérée comme l'éther d'un acide *carbamique* C^2O^3,AzH^2,HO.

ÉTHER OXALIQUE. $C^6H^5O^4 = C^4H^5O,C^2O^3$.

C^6	450,00		49,31
H^5	62,50		6,84
O^4	400,00		43,85
	912,50		100,00

Cet éther est le plus intéressant de tous les éthers formés par les acides organiques ; il a été découvert par M. Thenard.

PROPRIÉTÉS. — L'éther oxalique est liquide, incolore, oléagineux, plus lourd que l'eau. Sa densité est égale à 1,0229 ; il bout à 184°. Son odeur est aromatique ; il peut se conserver pendant un certain temps en contact avec l'eau, quand il est pur ; mais lorsqu'il n'a pas été complétement purifié, il se décompose rapidement en alcool et en acide oxalique. La densité de sa vapeur est égale à 5,087.

L'équivalent de l'éther oxalique ne représente que 2 volumes de

vapeur : ce mode de condensation se montre particulièrement dans les éthers dont les acides ont une grande tendance à former des sels acides et qui peuvent être considérés comme bibasiques. Le potassium, en réagissant sur l'éther oxalique, donne de l'éther carbonique.

(M. ETTLING.)

La potasse décompose l'éther oxalique et peut le transformer en oxalovinate de potasse : (M. MITSCHERLICH.)

$$2(C^4H^5O,C^2O^3) + KO = \underbrace{KO,C^4H^5O,(C^2O^3)^2}_{\text{Oxalovinate de potasse.}} + \underbrace{C^4H^5O,HO.}_{\text{Alcool.}}$$

Un excès de potasse produit avec l'éther oxalique de l'oxalate de potasse et de l'alcool.

L'éther oxalique transforme en oxamide et en alcool l'ammoniaque en excès. (M. LIEBIG.)

Cette réaction remarquable permet d'obtenir avec facilité l'oxamide, qui n'est préparée qu'avec difficulté par la distillation de l'oxalate d'ammoniaque.

Plusieurs autres éthers peuvent aussi se transformer en *amides* par l'action de l'ammoniaque.

L'ammoniaque en dissolution dans l'alcool, en réagissant sur l'éther oxalique, qui est lui-même dissous dans l'alcool, donne naissance à une substance cristalline découverte par M. Dumas et qui a reçu le nom d'*oxaméthane;* ce corps a pour formule $C^4H^5O,C^2O^3,C^2O^2AzH^2$. L'oxaméthane a été considérée pendant longtemps comme une combinaison d'éther oxalique et d'oxamide ; mais M. Balard a fait connaître la véritable composition de l'oxaméthane en prouvant que cette substance n'était autre chose que l'éther de l'acide oxamique $C^4O^5AzH^2,HO$. La formule de l'oxaméthane est donc $C^4H^5O,C^4O^5AzH^2$. L'éther oxamique (oxaméthane) est solide ; ses cristaux sont gras, fusibles à 100° et distillent à 220° ; ils se dissolvent facilement dans l'eau et l'alcool ; ils se décomposent dans l'eau en bioxalate d'ammoniaque et en alcool.

PRÉPARATION. — L'éther oxalique s'obtient en distillant rapidement 4 parties de bioxalate de potasse avec 5 parties d'acide sulfurique et 4 parties d'alcool à 90°. Le liquide qui passe à la distillation n'est pas l'éther oxalique pur ; il est purifié au moyen de l'eau, qui enlève l'alcool et l'acide oxalique, puis chauffé légèrement pour séparer l'éther qu'il contient. L'éther oxalique est ensuite rectifié sur la litharge en poudre qui se combine avec l'excès de l'acide oxalique. La température peut être portée jusqu'à 184° ; l'eau, l'éther et l'alcool distillent d'abord, et l'éther oxalique pur, qui passe en dernier lieu à la distillation, peut alors être recueilli.

L'éther oxalique peut être obtenu par l'action de l'acide oxalique sur l'alcool.

On commence par déshydrater l'acide oxalique en le chauffant à une douce chaleur dans une capsule de porcelaine, jusqu'à ce que l'acide fondu dans son eau de cristallisation se soit solidifié de nouveau. 1 kilogramme d'acide oxalique du commerce donne environ 700 grammes d'acide sec. Cette quantité d'acide est introduite dans un ballon avec 750 à 800 grammes d'alcool absolu ou d'alcool à 97° ou 98° centésimaux; on distille au bain de sable jusqu'à ce que le thermomètre marque 110° à 112°. On laisse ensuite refroidir; on ajoute autant d'alcool qu'il en a passé, et l'on distille de nouveau. A 120°, on change de récipient et l'on pousse vivement l'opération. Lorsque le thermomètre s'est élevé à 140° ou 144°, on observe un bouillonnement considérable. A ce moment, il se forme une quantité notable d'éther formique qui passe à la distillation. Cet éther est recueilli dans un récipient bien refroidi. A 155°, la formation de cet éther cesse, et le thermomètre monte rapidement à 186°. Il passe alors de l'éther oxalique.

Ce qui a passé au-dessous de 186° est un mélange d'éther formique, d'éther oxalique, d'alcool et d'une petite quantité d'éther carbonique. Ces produits sont séparés par distillation fractionnée. L'éther formique passe entre 50° et 75°; l'éther oxalique à 185°.

4000 grammes d'éther oxalique du commerce ont fourni ainsi 1800 grammes d'éther oxalique pur et 600 grammes d'éther formique pur. (M. C. Lœwig.)

ACTION DE L'AMALGAME DE SODIUM SUR L'ÉTHER OXALIQUE.

On introduit dans une éprouvette un amalgame de sodium pâteux, préparé avec 400 à 500 grammes de mercure et 15 grammes de sodium, et un volume égal d'éther oxalique. Le mélange doit occuper le quart du volume de l'éprouvette. On l'agite d'abord lentement, puis plus vivement, jusqu'à ce que l'amalgame commence à se diviser, et, dès qu'on remarque une élévation de température, on place l'éprouvette dans un vase rempli d'eau froide. Il est bon, en conséquence, d'opérer avec deux éprouvettes, et d'agiter l'une pendant que l'autre se refroidit. Peu à peu la masse s'épaissit; le mercure s'y divise, et le tout prend l'aspect de l'onguent gris. Si l'opération est conduite avec soin, aucun dégagement de gaz ne se manifeste, et la température ne s'élève pas au-dessus de 40°. Dans le cas contraire, il se dégage de l'oxyde de carbone. Après leur refroidissement complet, les éprouvettes sont remplies aux trois quarts avec de l'éther ordinaire; la masse visqueuse se divise et se dissout dans l'éther par l'agitation, et le mercure tombe au fond. Après avoir répété ce traitement à l'éther, on laisse reposer la solution éthérée, et on la décante lorsqu'elle s'est éclaircie. Elle est colorée en jaune. On y ajoute alors une petite quantité d'eau, et l'on agite vivement. Il se sépare une matière jaune, visqueuse, soluble dans l'eau. On continue à ajouter de petites quantités d'eau, jusqu'à ce que l'éther se soit décoloré. On a

alors : 1° une solution éthérée, et 2° une masse jaunâtre, séparée par l'eau de l'éther. Cette dernière renferme, indépendamment de deux sels de soude, du sucre fermentescible.

La solution éthérée abandonne, par l'évaporation, de gros cristaux, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ces cristaux ressemblent à ceux du chlorate de soude, mais ne paraissent pas appartenir au système régulier. Ils sont sans odeur et possèdent une saveur franchement amère. Ils fondent à 85°, et le liquide se solidifie de nouveau à 80°. Lorsqu'on expose la substance fondue pendant quelque temps à la chaleur du bain-marie, on obtient, après le refroidissement, un liquide oléagineux, qui ne se solidifie qu'au bout d'un temps assez long. La substance, chauffée avec précaution dans un large tube de verre, se sublime. Elle ne peut pas être distillée dans une cornue. Lorsqu'on l'expose, pendant quelque temps, à une température de 140° à 150°, elle se transforme, sans perte de poids, en une masse amère qui ne se solidifie plus.

La solution aqueuse de ces cristaux offre une réaction faiblement acide ; néanmoins le composé ne forme point de combinaisons avec les bases. Il constitue l'éther d'un acide particulier, l'*acide désoxalique*, qui offre une certaine ressemblance avec l'acide malique. La composition de cet éther est exprimée par la formule $C^{22}H^{18}O^{16} = 3C^4H^5O,C^{10}H^3O^{13}$.

La solution de baryte, le carbonate de potasse, et surtout la potasse caustique, le décomposent avec facilité, avec formation d'alcool et de désoxalate de baryte ou de potasse.

La solution du sel de potasse ainsi obtenue, légèrement sursaturée par l'acide azotique, donne des précipités blancs avec l'azotate d'argent, l'azotate de plomb, l'azotate de protoxyde de mercure, le chlorure de baryum et le chlorure de calcium. Pour isoler l'acide désoxalique, on décompose le sel de plomb par l'hydrogène sulfuré.

Le sel de potasse peut être obtenu à l'état de pureté en saturant l'acide lui-même par le carbonate de potasse pur. Les sels d'argent, de plomb et de baryte se préparent par double décomposition avec le sel de potasse.

Le *désoxalate d'argent* est un précipité blanc, renfermant $C^{10}H^3Ag^3O^{16} = 3AgO,C^{10}H^3O^{13}$.

Le *désoxalate de plomb* se sépare sous la forme d'une poudre d'un blanc éclatant, $C^{10}H^3Pb^3O^{16} + HO = 3PbO,C^{10}H^3O^{13} + HO$.

Un *sel de plomb basique* est obtenu en chauffant pendant longtemps la solution aqueuse de l'éther avec une solution d'acétate de plomb.

Le *désoxalate de baryte* forme un précipité blanc renfermant $3BaO, C^{10}H^3O^{13}$.

Le *désoxalate de chaux* renferme 2 équivalents d'eau de cristallisation.

Le *désoxalate neutre de potasse* reste sous la forme d'une masse gommeuse après l'évaporation de sa solution aqueuse. Il renferme $3KO, C^{10}H^3O^{13}$.

Un *sel de potasse acide* est obtenu en décomposant l'éther par une

solution de potasse dans l'alcool absolu. Ce sel est d'un blanc éclatant. Il attire l'humidité de l'air. Il renferme $2KO,HO,C^{10}H^3O^{18}$.

L'*acide désoxalique pur* est obtenu par décomposition du sel de plomb au moyen de l'hydrogène sulfuré. La solution évaporée, d'abord au bain-marie, puis au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, se prend en une masse cristalline, qui finit par se dessécher complétement. Dans cet état, l'acide peut être réduit en une poudre d'un blanc d'argent. Il est très-soluble dans l'alcool et dans l'eau, et attire l'humidité de l'air. Sa saveur est franchement acide, comme celle de l'acide tartrique. Chauffé au bain-marie, il se ramollit. A une température plus élevée, il se colore et se boursoufle en répandant une odeur analogue à celle que dégage l'acide tartrique dans les mêmes circonstances. La composition de l'acide séché à 100° est exprimée par la formule $C^{10}H^3O^{13},3HO$.

Il paraît certain que le nouvel acide se forme par désoxygénation de l'acide oxalique, et il est probable qu'il ne prend naissance que lorsque la masse résultant de l'action du sodium sur l'éther oxalique est mise en contact avec de l'éther aqueux et de l'eau.

La liqueur éthérée qui a laissé déposer les cristaux d'éther désoxalique, finit par abandonner une masse sirupeuse jaunâtre, dont on peut retirer, par un traitement convenable, un liquide oléagineux, faiblement coloré en jaune, dont la composition est exactement celle des cristaux d'éther désoxalique. Ce liquide est une modification isomérique de cet éther, qui prend aussi naissance par l'action d'une température de 140° à 150° sur les cristaux. (M. C. Lœwig.)

ACTION DU CHLORE SUR L'ÉTHER OXALIQUE.

Quand on fait agir du chlore sur l'éther oxalique, tout l'hydrogène se trouve éliminé à l'état d'acide chlorhydrique, et il se produit un éther oxalique chloré ayant pour formule C^4Cl^5O,C^2O^3. Cet éther est solide, cristallin, fusible à 144°. Traité par l'ammoniaque, il fournit un nouveau corps, la *chloroxaméthane*, qui n'est en réalité que l'éther oxamique perchloré ayant pour formule $C^4Cl^5O,C^4O^5AzH^2$. Ce corps a reçu également le nom de *chloroxéthamide*. L'éther oxamique perchloré fond à 134° et bout à 200°. (M. Malaguti.)

Les formes cristallines de l'éther oxalique et de l'éther oxamique perchloré sont identiques et appartiennent toutes deux au système rhomboédrique. Les éthers oxalique et chloroxalique se comportent donc de la même manière en présence de l'ammoniaque.

(M. de la Provostaye.)

Toutefois il se forme toujours de la trichlorocétamide, par l'action de l'ammoniaque sur l'éther oxalique perchloré. (M. Malaguti.)

L'éther chloroxalique, soumis à l'action d'une température de 290°

environ, forme de l'aldéhyde chloré $C^4Cl^4O^2$, du gaz chloroxycarbonique COCl et de l'oxyde de carbone CO.

La potasse décompose l'éther chloroxalique en acide oxalique et en acide trichloracétique. L'action prolongée de l'ammoniaque liquide sur l'éther oxalique perchloré le transforme en acide chloroxalovinique.

L'éther chloroxalique se décompose au contact de l'alcool : on trouve dans les produits de cette décomposition, de l'éther trichloracétique $C^4H^5O,C^4Cl^3O^3$, et de l'acide chloroxalovinique anhydre.

ÉTHER ACÉTIQUE. $C^8H^8O^4 = C^4H^5O,C^4H^3O^3$.

C^8	600,00		54,54
H^8	100,00		9,09
O^4	400,00		36,37
	1100,00		100,00

L'éther acétique a été découvert, en 1759, par Lauraguais.

PROPRIÉTÉS. — Cet éther est liquide, incolore, d'une odeur douce et agréable ; il brûle avec une flamme jaune. Sa densité à + 15° est égale à 0,89. L'eau en dissout environ un septième de son volume. Les alcalis hydratés le changent rapidement en alcool et en acide acétique avec lequel ils se combinent. L'ammoniaque le transforme en alcool et en acétamide. L'éther acétique est soluble en toutes proportions dans l'alcool, l'esprit de bois et l'éther. L'eau en dissout environ $\frac{1}{7}$ de son volume. Cet éther bout à 70°. Sa densité de vapeur est de 3,067. L'équivalent de l'éther acétique représente 4 volumes de vapeur. L'éther acétique dissout les résines, les huiles essentielles et, en général, les substances solubles dans l'éther ordinaire.

L'éther acétique, soumis à l'action du chlore, se transforme d'abord en un composé qui a pour formule $C^4H^3Cl^2O,C^4H^3O^3$. (M. MALAGUTI.)

En continuant l'action du chlore sur l'éther acétique, tout l'hydrogène se sépare et il se produit de l'*éther acétique perchloré* $C^4Cl^5O,C^4Cl^3O^3$.

L'éther acétique perchloré est liquide, huileux : il bout à 245°, et se transforme immédiatement en trichloracétate sous l'influence des alcalis.

Les trichloracétates alcalins, chauffés avec un mélange d'alcool et d'acide sulfurique, donnent l'éther trichloracétique $C^4H^5O,C^4Cl^3O^3$.

Tous les produits de chloruration intermédiaires entre l'éther acétique et l'éther trichloracétique s'obtiennent avec facilité. (M. LEBLANC.)

PRÉPARATION. — L'éther acétique se prépare en soumettant un mélange d'acide acétique et d'alcool à des distillations successives.

L'action éthérifiante de l'acide acétique sur l'alcool est très-lente; mais en ajoutant de l'acide sulfurique concentré au mélange, la formation de l'éther acétique devient rapide. On prend ordinairement 6 par-

ties d'alcool à 90°, 4 parties d'acide acétique concentré et 1 partie d'acide sulfurique du commerce. Lorsqu'on a retiré, par la distillation de ce mélange, une quantité de liquide à peu près égale à celle de l'alcool employé, on arrête l'opération. L'éther est alors lavé avec de l'eau pour le débarrasser de l'alcool qu'il contient, et rectifié sur du chlorure de calcium.

On peut, dans la préparation de cet éther, remplacer l'acide acétique par un acétate. Le procédé qui réussit le mieux consiste à distiller 16 parties d'acétate de plomb anhydre avec 4 parties d'alcool et 6 parties d'acide sulfurique concentré, ou 100 parties d'acétate de soude, 15 parties d'acide sulfurique et 6 parties d'alcool à 85° ou 90°. Le produit distillé est mêlé avec de la chaux, qui sature l'acide libre qu'il contient, et rectifié au bain-marie sur un volume de chlorure de calcium égal au sien. Ce procédé fournit une quantité d'éther acétique à peu près égale à celle de l'alcool employé.

ÉTHER FORMIQUE. $C^6H^6O^4 = C^4H^5O,C^2HO^3$.

C^6	450,00		48,64
H^6	75,00		8,18
O^4	400,00		43,18
	925,00		100,00

Propriétés. — L'éther formique est liquide, incolore, très-fluide, d'une odeur éthérée agréable et pénétrante, d'une densité de 0,915 à + 18°. Il bout à 53°,4; l'eau en dissout la dixième partie de son poids; il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans tous les éthers. L'éther formique reste liquide à — 32°,5. (M. I. Pierre.)

Le chlore attaque l'éther formique et produit d'abord un éther chloré qui a pour formule $C^4H^3Cl^2O,C^2HO^3$. Cet éther est liquide, d'une densité égale à 1,16; il bout vers 100°, et se décompose à une température un peu plus élevée.

Une action du chlore suffisamment prolongée fournit un éther formique perchloré $C^4Cl^6O^4$. (M. Cloez.)

L'éther formique perchloré est liquide, d'une odeur insupportable. Il bout à 200° et s'altère en partie à cette température. L'ammoniaque le convertit en trichloracétamide.

Préparation. — L'éther formique s'obtient facilement en soumettant à la distillation un mélange de 7 parties de formiate de soude sec, 10 parties d'acide sulfurique du commerce et 9 parties d'alcool à 90°. Il doit être purifié au moyen d'un lait de chaux et rectifié sur du chlorure de calcium.

M. Wœhler a fait connaître un autre mode de préparation plus facile encore que le précédent. On mêle 10 parties d'amidon avec 37 parties de bioxyde de manganèse en poudre très-fine; on introduit ce mélange

dans une cornue, et l'on y verse 30 parties d'acide sulfurique, 15 parties d'eau et 15 parties d'alcool à 85° et 90°. On chauffe légèrement la cornue et l'on distille jusqu'à ce que les produits ne contiennent plus d'éther formique. Le liquide est purifié par un lavage à l'eau et par deux distillations successives sur le chlorure de calcium.

L'éther formique se retrouve en proportion assez considérable parmi les produits volatils qui résultent de l'action de l'acide azotique sur l'alcool, particulièrement dans la fabrication du fulminate de mercure.

ÉTHER MÉTACÉTIQUE. $C^4H^5O,C^6H^5O^3$.

L'éther métacétique s'obtient sans difficulté en faisant bouillir le métacétate d'argent avec de l'acide sulfurique et de l'alcool absolu et en ajoutant de l'eau. L'éther se sépare ainsi sous la forme d'un liquide peu dense, d'une odeur de fruits assez agréable, qui se distingue toutefois nettement de l'odeur de l'éther butyrique. (M. GOTTLIEB.)

L'éther métacétique, traité par une dissolution aqueuse d'ammoniaque, se transforme rapidement en métacétamide et en alcool.

(MM. DUMAS, MALAGUTI et LEBLANC.)

ÉTHER TARTRIQUE. $C^{16}H^{14}O^{12} = (C^4H^5O)^2,C^8H^4O^{10}$.

C^{16}	1200,00	.....	46,60
H^{14}	175,00	.....	6,80
O^{12}	1200,00	.....	46,60
	2575,00		100,00

L'éther tartrique est liquide, soluble dans l'eau et décomposable par la chaleur. Il agit sur la lumière polarisée. Il est préparé en faisant passer un courant de gaz acide chlorhydrique à travers une dissolution alcoolique d'acide tartrique. La liqueur est neutralisée par le carbonate de soude, agitée ensuite avec de l'éther, qui s'empare de l'éther tartrique et l'abandonne, comme résidu, par la distillation. (M. DEMONDÉSIR.)

ÉTHER CITRIQUE. $C^{24}H^{20}O^{20} = (C^4H^5O)^3,C^{12}H^5O^{11}$.

L'éther citrique a été découvert par M. Thenard.

Cet éther est remarquable par sa composition : il correspond aux citrates neutres qui contiennent, comme on le sait, 3 équivalents de base.

Il est obtenu facilement en faisant bouillir un mélange de 90 parties d'acide citrique cristallisé, 110 parties d'alcool et 50 d'acide sulfurique concentré, jusqu'à ce qu'il se dégage de l'éther. L'eau, ajoutée au mélange, précipite une substance huileuse qui est l'éther citrique.

(M. MALAGUTI.)

Cet éther a une saveur amère et désagréable. Sa densité est égale à 1,142. Il bout à 283°, en se décomposant partiellement.

ÉTHER ACONITIQUE. $3(C^4H^5O),C^{12}H^3O^9$.

La dissolution d'acide aconitique dans 5 parties d'alcool absolu, saturée de gaz chlorhydrique, laisse, par l'addition de l'eau, déposer l'éther sous la forme d'une couleur huileuse.

L'éther aconitique est incolore ; il possède une pesanteur spécifique de 0,074 à 14° ; il bout à 136° : sa saveur est aromatique, excessivement amère ; son odeur ressemble à celle du *Calamus aromaticus*.

L'éther aconitique, chauffé dans une cornue au-dessus de son point d'ébullition, se décompose en grande partie, en donnant naissance à un dégagement d'épaisses fumées blanches qui ne contiennent qu'une petite quantité d'éther, et il reste comme résidu une matière grasse de couleur noire.

L'éther aconitique, traité par le gaz chlore, devient poisseux en quelques jours. (M. Malaguti.)

ÉTHER CITRACONIQUE. $2(C^4H^5O),C^{10}H^4O^6$.

L'éther citraconique s'obtient en distillant l'acide citraconique avec de l'alcool et de l'acide sulfurique et en traitant par l'eau le liquide qui a passé à la distillation.

L'éther citraconique est liquide ; sa pesanteur spécifique est de 1,040. Son point d'ébullition, qui se trouve à 225° sous une pression de $0^m,758$, s'élève rapidement, à cause de la décomposition partielle de l'éther. (M. Malaguti.)

Cet éther possède une odeur aromatique agréable (M. Crasso), se rapprochant faiblement de celle du *Calamus aromaticus;* sa saveur est d'une amertume pénétrante; sa réaction sur les réactifs colorés est celle d'un corps neutre.

L'éther citraconique est à peine soluble dans l'eau : il se dissout à froid dans l'acide sulfurique sans se décomposer. Il peut être mélangé en toute proportion avec l'alcool et l'éther. (M. Malaguti.)

L'éther citraconique, soumis à l'ébullition, se décompose légèrement ; mais la plus grande partie passe à la distillation sans se décomposer. L'acide azotique ne décompose pas à froid l'éther citraconique et ne le décompose que lentement avec l'aide de la chaleur. L'acide sulfurique, chauffé avec cet éther, donne immédiatement naissance à un dégagement d'acide sulfureux, et il se sépare du charbon. Le brôme, l'iode et l'acide chlorhydrique ne décomposent pas l'éther citraconique, et le chlore ne réagit que très-faiblement sur le même éther (M. Malaguti). L'eau, maintenue pendant quelque temps en contact avec l'éther citraconique, le décompose en acide citraconique et en alcool (M. Malaguti).

La potasse dédouble l'éther citraconique en citraconate de potasse et en alcool. L'eau de baryte, l'eau de strontiane et l'eau de chaux, ainsi que l'azotate d'argent, produisent avec cet éther des précipités solubles dans l'acide azotique. L'ammoniaque sèche est sans action sur l'éther citraconique. (M. MALAGUTI.)

ÉTHER MALIQUE. $C^{12}H^{9}O^{9} = C^{4}H^{5}O,C^{8}H^{4}O^{8}$.

C^{12}	900,00		47,05
H^{9}	112,50		5,90
O^{9}	900,00		47,05
	1912,50		100,00

L'éther malique est liquide, incolore, soluble dans l'eau. Il se transforme en malamide par l'action de l'ammoniaque. Il est obtenu en faisant passer un courant de gaz acide chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide malique. La liqueur est saturée par un carbonate de chaux, filtrée et agitée avec de l'éther ordinaire qui dissout l'éther malique. On évapore à une douce chaleur; l'éther malique reste comme résidu.

Il se produit en outre, dans cette réaction, une petite quantité d'un acide particulier, l'*acide malovinique*, dont le sel de chaux est soluble dans l'alcool. (M. DEMONDÉSIR.)

ÉTHER FUMARIQUE. $2(C^{4}H^{5}O),C^{8}H^{2}O^{6}$.

L'éther fumarique est liquide, plus dense que l'eau, d'une odeur de fruits agréable.

Cet éther, chauffé avec une dissolution de potasse, se décompose en fumarate de potasse et en alcool : traité par une dissolution aqueuse d'ammoniaque, il donne au bout de quelque temps de la fumaramide cristallisée en écailles.

L'éther fumarique est légèrement soluble dans l'eau.

L'éther fumarique s'obtient en saturant par le gaz chlorhydrique une dissolution d'acide fumarique dans l'alcool absolu, en distillant le mélange et en séparant à l'aide de distillations fractionnées l'éther fumarique qui ne distille qu'à une température assez élevée : l'éther fumarique est ensuite desséché sur du chlorure de calcium. (M. HAGEN.)

ÉTHER MUCIQUE. $2(C^{4}H^{5}O),C^{12}H^{8}O^{14}$.

L'éther mucique est solide ; il cristallise en prismes à quatre pans, terminés par une seule face droite et d'une limpidité parfaite. Il est d'abord insipide, mais laisse un arrière-goût amer. Il est insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool bouillant et dans l'eau bouillante, mais peu soluble dans l'alcool froid. Sa dissolution aqueuse, filtrée à la température de

l'ébullition, laisse séparer par le refroidissement l'éther mucique sous forme de cristaux bien définis.

L'éther mucique fond à 150° et s'épaissit à 135° en une masse cristalline. Lorsqu'il est chauffé plus fortement, il se décompose en alcool, eau, acide carbonique, acide acétique, hydrogène protocarboné, acide pyromucique et charbon.

Les hydrates alcalins décomposent l'éther mucique en alcool et en mucate alcalin.

L'ammoniaque, en réagissant sur l'éther mucique, donne de la mucamide. (M. Malaguti.)

L'éther mucique se prépare en dissolvant, à l'aide d'une douce chaleur, 1 partie d'acide mucique dans 4 parties d'acide sulfurique concentré : dès que la dissolution est devenue noire, on la laisse refroidir et l'on y verse 4 parties d'alcool d'une densité de 0,814. Après vingt-quatre heures de repos, la masse est figée ; on l'agite avec de l'alcool ; on la jette sur un filtre et on la fait cristalliser plusieurs fois dans l'alcool.

Dans la préparation de l'éther mucique, il arrive quelquefois qu'une dissolution aqueuse de cet éther, non encore pur, dégage tout à coup une odeur alcoolique très-prononcée, devient acide, et donne, par l'évaporation, une matière dont l'aspect n'a aucun rapport avec celui de l'éther mucique. On purifie cette matière par des traitements alcooliques, qui enlèvent l'éther mucique dont elle est mélangée ; on dissout le résidu dans l'eau, et on le fait cristalliser deux ou trois fois. Cette substance est pure, lorsque sa dissolution n'est pas troublée par l'ammoniaque.

Ce corps, ainsi préparé, est très-blanc, présente un aspect asbestoïde, et la forme de ces cristaux est celle d'un prisme droit à base de parallélogramme. Il est assez soluble dans l'eau et très-peu soluble dans l'alcool ; il a une saveur franchement acide, fond à + 190° en s'altérant. La masse fondue prend, par le refroidissement, l'aspect vitreux ; mais, au bout d'un temps très-long, la masse devient opaque et se ramollit. Le résultat de son analyse peut être représenté par :

$$C^{16}H^{14}O^{16} = (C^6H^4O^7)^2,C^4H^5O,HO.$$

La substance peut donc être considérée comme étant un *acide mucovinique*. (M. Malaguti.)

ÉTHER PYROMUCIQUE. $C^4H^5O,C^{10}H^3O^5$.

L'éther pyromucique se présente sous la forme de lames qui dérivent d'un prisme rhomboédrique : il est gras au toucher, présente une pesanteur spécifique de 1,297 ; son odeur est analogue à celle de la naphtaline ; sa saveur est d'abord fraîche, puis piquante, amère et aromatique.

L'éther pyromucique est légèrement soluble dans l'eau, mais il se dissout en toute proportion dans l'alcool et dans l'éther. Sa pesanteur spécifique est de 1,297 à + 20 ; la pesanteur spécifique de sa vapeur est de 4,8. Il fond à + 34° et bout entre 208° et 210° ; il n'exerce aucune réaction sur les couleurs végétales ; à la température ordinaire, l'approche d'une bougie allumée ne l'enflamme pas. La potasse et la soude exercent sur l'éther pyromucique la même action qu'elles exercent sur les autres éthers composés. Le gaz ammoniac sec n'a aucune action. Les eaux de chaux, de baryte et de strontiane produisent dans la dissolution alcoolique d'éther pyromucique un précipité qui disparaît en ajoutant quelques gouttes d'eau. L'acide azotique froid commence par rendre liquide l'éther pyromucique, ensuite il le dissout et le décompose. Les acides sulfurique et chlorhydrique le dissolvent à froid sans le décomposer. Si l'on fait intervenir la chaleur, ces deux acides opèrent la décomposition de l'éther. Enfin l'éther pyromucique, préparé depuis quelque temps, s'altère, devient un peu coloré et laisse un résidu par la distillation.

L'éther pyromucique, soumis à l'action d'un courant de gaz chlore sec, devient liquide, et lorsque l'excès de chlore a été chassé au moyen d'un courant d'air sec, il reste une masse sirupeuse, limpide, d'une pesanteur spécifique de 1,5 qui est l'*éther chloropyromucique* C^4H^5O, $C^{10}H^3Cl^4O^5$, c'est-à-dire de l'éther mucique qui s'est associé 4 équivalents de chlore sans perdre de l'hydrogène.

L'éther chloropyromucique est neutre : il présente une saveur très-amère et une odeur forte, mais agréable. Cet éther chloré, chauffé seul ou dans un courant de gaz chlore, se décompose en donnant naissance à un dégagement d'acide chlorhydrique ; traité par une dissolution concentrée et chaude de potasse, il se colore et laisse déposer un précipité caillebotté ; si l'on fait passer du gaz ammoniac sec dans une dissolution alcoolique d'éther chloropyromucique, il se produit du sel ammoniac, du cyanhydrate d'ammoniaque, et il se dépose du charbon.

L'éther pyromucique s'obtient en distillant ensemble 2 parties d'acide pyromucique, 4 parties d'alcool d'une pesanteur spécifique de 0,814 et 1 partie d'acide chlorhydrique, et en recommençant la distillation jusqu'à ce qu'il passe un liquide coloré. Lorsqu'on mêle ce liquide avec l'eau, l'éther se sépare sous la forme d'une huile qui s'épaissit en lames cristallines. (M. MALAGUTI.)

ÉTHER LACTIQUE. $C^{10}H^{10}O^6 = C^4H^5O, C^6H^5O^5$.

C^{10}	750,00		50,84
H^{10}	125,00		8,47
O^6	600,00		40,69
	1475,00		100,00

L'éther lactique est liquide, incolore, d'une odeur très-faible.

Il se décompose, au contact de l'eau, en alcool et en acide lactique.

Le chlorure de calcium forme avec l'éther lactique une combinaison cristalline qui a pour formule : $C^4H^5O,C^6H^5O^5,CaCl$.

Pour obtenir l'éther lactique, on distille un mélange de lactate de chaux et de sulfovinate de potasse desséchés. (M. STRECKER.)

ÉTHER CYANURIQUE. $C^{18}H^{15}O^6Az^3 = (C^4H^5O)^3,C^6Az^3O^3$.

Cet éther est solide ; il fond à 85° en un liquide plus dense que l'eau, qui bout à 276° et distille sans altération. Sa densité à l'état de vapeur est égale à 7,4. Si on le fait bouillir pendant quelque temps avec une dissolution alcoolique de potasse, il se décompose :

$$(C^4H^5O)^3,C^6Az^3O^3 + 12HO = 6(CO^2) + 3(AzH^3) + 3(C^4H^6O^2).$$

L'éther cyanurique se produit, par la distillation au bain d'huile, du cyanurate de potasse alcalin avec le sulfovinate de potasse.

(M. WURTZ.)

ÉTHER CYANIQUE. $C^6H^5O^2Az = C^4H^5O,C^2AzO$.

C^6	450,00		50,70
H^5	62,50		7,04
O^2	200,00		22,53
Az	175,00		19,73
	887,50		100,00

L'éther cyanique se forme par la distillation du cyanate de potasse avec le sulfovinate de la même base. L'éther cyanique est un liquide très-réfringent, moins dense que l'eau, d'une odeur irritante. Sa densité de vapeur est égale à 2,4.

Il se dissout dans l'ammoniaque et forme un composé cristallisable $C^6H^8Az^2O^2$, appelé *éther cyanique ammoniacal*, ou *urée métacétique*.

(M. WURTZ.)

L'éther cyanique ammoniacal est très-soluble dans l'eau ; la potasse en dégage de l'ammoniaque. Traité par l'eau, il donne de l'acide carbonique et se convertit en un nouveau corps, la *cyaméthane*, $C^{10}H^{12}Az^2O^2$.

La potasse hydratée, en réagissant sur l'éther cyanique, donne 2 équivalents de carbonate de potasse et se transforme en *éthyliaque*.

(M. WURTZ.)

L'éther cyanurique et l'urée métacétique peuvent aussi, par l'action de la potasse, donner de l'éthyliaque.

ÉTHER ALLOPHANIQUE.

Cet éther a été considéré longtemps comme une combinaison d'acide

cyanurique et d'éther : il s'obtient en faisant passer des vapeurs d'acide cyanique hydraté dans un mélange d'alcool et d'éther.

L'éther allophanique est solide, cristallin, incolore, inodore, insipide, insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool bouillant. Si on le dissout à froid dans l'eau de baryte, il se dépose des mamelons cristallins d'allophanate de baryte ; en même temps, la liqueur se charge d'alcool. (MM. Wœhler et Liebig.)

L'*acide allophanique* n'a pas encore été isolé ; on connaît seulement les *allophanates de potasse, de soude et de baryte.* Ces sels sont très-peu stables. Traités par les acides, ils dégagent de l'acide carbonique, et la liqueur contient de l'urée.

Nous faisons suivre l'étude des principaux éthers formés par les acides oxygénés d'un tableau indiquant les noms et les formules des principaux éthers composés à acides organiques.

Éthers composés à acides organiques.

Ether acétique	$C^4H^5O,C^4H^3O^3$
Ether acétique à 2 équivalents de chlore	$C^4H^3Cl^2O,C^4H^3O^3$.
Ether trichloracétique	$C^4H^5O,C^4Cl^3O^3$.
Ether acétique à 4 équivalents de chlore	$C^4HCl^4O,C^4H^3O^3$.
Ether acétique à 5 équivalents de chlore	$C^4Cl^5O,C^4H^3O^3$.
Ether acétique à 6 équivalents de chlore	$C^4Cl^5O,C^4H^2ClO^3$.
Ether acétique à 7 équivalents de chlore	$C^4Cl^5O,C^4HCl^2O^3$.
Ether acétique perchloré	$C^4Cl^5O,C^4Cl^3O^3$.
Ether acrylique	$C^4H^5O,C^6H^3O^3$.
Ether adipique	$2C^4H^5O,C^{12}H^8O^6$.
Ether anamirtique	$C^4H^5O,C^{35}H^{34}O^3$.
Ether anisique	$C^4H^5O,C^{14}H^7O^5$.
Ether chloranisique	$C^4H^5O,C^{14}H^6ClO^5$.
Ether bromanisique	$C^4H^5O,C^{14}H^6BrO^5$.
Ether nitranisique	$C^4H^5O,C^{14}H^6(AzO^4)O^5$.
Ether bénique	$C^4H^5O,C^{42}A^{41}O^3$. / $C^4H^5O,C^{30}H^{22}O^3$.
Ether benzoïque	$C^4H^5O,C^{14}H^5O^3$.
Ether monochlorobenzoïque	$C^4H^5O,C^{14}H^3ClO^3$.
Ether bichlorobenzoïque	$C^4H^5O,C^{14}H^7Cl^2O^3$.
Ether nitrobenzoïque	$C^4H^5O,C^{14}H^4(AzO^4)O^3$.
Ether binitrobenzoïque	$C^4H^5O,C^{14}H^3(AzO^4)^2O^3$.
Ether bromotriconique	$C^4H^5O,C^8H^5Br^2O^3$.
Ether butyrique	$C^4H^5O,C^8H^7O^3$.
Ether butyrique bichloré	$C^4H^5O,C^8H^5Cl^2O^3$.
Ether butyrique quadrichloré	$C^4H^5O,C^8H^3Cl^4O^3$.
Ether butyroléique	$C^4H^5O,C^{34}H^{30}O^4$.
Ether camphorique	$(C^4H^5O)^2,C^{20}H^{14}O^6$.
Ether caprique	$C^4H^5O,C^{20}H^{19}O^3$.
Ether caproïque	$C^4H^5O,C^{12}H^{11}O^3$.

Ether caprylique	$C^4H^5O,C^{16}H^{15}O^3$.
Ether cérotique	$C^4H^5O,C^{54}H^{53}O^3$.
Ether chlorocérotique	$C^4H^5O,C^{54}H^{41}Cl^{12}O^3$.
Ether chloronicéique	$C^4H^5O,C^{12}H^4ClO^3$.
Ether chloronicéique nitrogéné	$C^4H^5O,C^{12}H^3Cl(AzO^4)O^3$.
Ether chrysanisique	$C^4H^5O,C^{14}H^4Az^3O^{13}$.
Ether cinnamique	$C^4H^5O,C^{18}H^7O^3$.
Ether nitrocinnamique	$C^4H^5O,C^{18}H^6(AzO^4)O^3$.
Ether citrique neutre	$(C^4H^5O)^3,C^{12}H^5O^{11}$.
Ether aconitique	$(C^4H^5O)^3,C^{12}H^3O^9$.
Ether citraconique	$(C^4H^5O)^2,C^{10}H^4O^6$.
Ether itaconique	$(C^4H^5O)^2,C^{10}H^4O^6$.
Ether cocinique	$C^4H^5O,C^{22}H^{21}O^3$.
Ether cuminique	$C^4H^5O,C^{20}H^{11}O^3$.
Ether cyanique	C^4H^5O,C^2AzO.
Ether cyanurique	$(C^4H^5O)^3,C^6Az^3O^3$.
Ether élaïdique	$C^4H^5O,C^{36}H^{33}O^3$.
Ether éthalique	$C^4H^5O,C^{32}H^{31}O^3$.
Ether éverninique	$C^4H^5O,C^{18}H^9O^7$.
Ether formique	C^4H^5O,C^2HO^3.
Ether formique bichloré	$C^4H^3Cl^2O,C^2HO^3$.
Ether formique perchloré	C^4Cl^5O,C^2ClO^3.
Ether lactique	$C^4H^5O,C^6H^5O^5$.
Ether laurique	$C^4H^5O,C^{24}H^{23}O^3$.
Ether malique	$C^4H^5O,C^8H^4O^8$.
Ether fumarique (paramaléique)	C^4H^5O,C^4HO^3.
Ether margarique	$C^4H^5O,C^{34}H^{33}O^3$.
Ether métacétique	$C^4H^5O,C^6H^5O^3$.
Ether moringique	$C^4H^5O,C^{30}H^{27}O^3$.
Ether mucique	$(C^4H^5O)^2,C^{12}H^8O^{14}$.
Ether paramucique	$(C^4H^5O)^2,C^{12}H^8O^{14}$.
Ether pyromucique	$C^4H^5O,C^{10}H^3O^5$.
Ether chloropyromucique	$C^4H^5O,C^{10}H^3O^5Cl^4$.
Ether myristique	$C^4H^5O,C^{28}H^{27}O^3$.
Ether œnanthique	$C^4H^5O,C^{14}H^{13}O^2$.
Ether œnanthylique	$C^4H^5O,C^{14}H^{13}O^3$.
Ether oléique	$C^4H^5O,C^{36}H^{33}O^3$.
Ether opianique	$C^4H^5O,C^{20}H^9O^9$.
Ether orsellinique	$C^4H^5O,C^{16}H^7O^7$.
Ether oxalique	C^4H^5O,C^2O^3.
Ether oxalique perchloré	C^4Cl^5O,C^2O^3.
Ether palmique	$C^4H^5O,C^{34}H^{32}O^5$.
Ether palmitonique	$C^4H^5O,C^{31}H^{30}O^3$.
Ether pélargonique	$C^4H^5O,C^{18}H^{17}O^3$.
Ether phénique	$C^4H^5O,C^{12}H^5O$.
Ether phénique binitrique	$C^4H^5O,C^{12}H^3(AzO^4)^2O$.
Ether phtalique	$(C^4H^5O)^2,C^{16}H^4O^6$.
Ether pyrotartrique	$(C^4H^5O)^2,C^{10}H^6O^6$.
Ether ricinoléique	$C^4H^5O,C^{33}H^{35}O^5$.
Ether salicylique	$C^4H^5O,C^{14}H^5O^5$.

Éther salicylique monobromé	$C^4H^5O,C^{14}H^4BrO^5$.
Éther salicylique bibromé	$C^4H^5O,C^{14}H^3Br^2O^5$.
Éther salicylique monochloré	$C^4H^5O,C^{14}H^4ClO^5$.
Éther salicylique bichloré	$C^4H^5O,C^{14}H^3Cl^2O^5$.
Éther salicylique mononitré	$C^4H^5O,C^{14}H^4(AzO^4)O^5$.
Éther salicylique binitré	$C^4H^5O,C^{14}H^3(AzO^4)^2O^5$.
Éther sébacique	$C^4H^5O,C^{10}H^8O^5$.
Éther stéarique	$C^4H^5O,C^{38}H^{37}O^3$.
Éther subérique	$C^4H^5O,C^8H^6O^3$.
Éther tartrique	$(C^4H^5O)^2,C^8H^4O^{10}$.
Éther térébenzique	$C^4H^5O,C^{14}H^2O^3$.
Éther téréchrysique	$C^4H^5O,C^6H^3O^4$.
Éther toluique	$C^4H^5O,C^{16}H^7O^3$.
Éther nitrotoluique	$C^4H^5O,C^{16}H^6(AzO^4)O^3$.
Éther valérique	$C^4H^5O,C^{10}H^9O^3$.
Éther vératrique	$C^4H^5O,C^{18}H^9O^7$.

COMBINAISONS DE L'ÉTHER ORDINAIRE AVEC LES ÉTHERS MÉTHYLIQUE ET AMYLIQUE.

L'éther C^4H^5O produit par sa combinaison avec l'éther méthylique un composé liquide, bouillant à 11°, dont la densité de vapeur est égale à 2,151. Ce corps, qui a pour formule $C^6H^8O^2 = C^4H^5O,C^2H^3O$, a été nommé *éther méthyléthylique*. On l'obtient en traitant l'éthylate de potasse KO,C^4H^5O par l'éther méthyliodhydrique C^2H^3I, ou bien le méthylate de potasse KO,C^2H^3O par l'éther iodhydrique C^4H^5I :

$$\underbrace{KO,C^4H^5O}_{\text{Éthylate de potasse.}} + \underbrace{C^2H^3I}_{\text{Éther méthyliodhydrique.}} = IK + \underbrace{C^6H^8O^2}_{\text{Éther méthyléthylique.}}$$

$$\underbrace{KO,C^2H^3O}_{\text{Méthylate de potasse.}} + \underbrace{C^4H^5I}_{\text{Éther iodhydrique.}} = IK + \underbrace{C^6H^8O^2}_{\text{Éther méthyléthylique.}}$$

Lorsqu'on traite l'éthylate de potasse KO,C^4H^5O par l'éther amyliodhydrique $C^{10}H^{11}I$, ou bien l'amylate de potasse $KO,C^{10}H^{11}O$ par l'éther iodhydrique C^4H^5I, il se forme un composé huileux, *éther amyléthylique* $C^{14}H^{16}O^2 = C^4H^5O,C^{10}H^{11}O$, qui bout à 112°, et dont la densité de vapeur est égale à 4,042.

La production de l'éther amyléthylique est représentée par les 2 équations suivantes :

$$\underbrace{KO,C^4H^5O}_{\text{Éthylate de potasse.}} + \underbrace{C^{10}H^{11}I}_{\text{Éther amyliodhydrique.}} = KI + \underbrace{C^{14}H^{16}O^2}_{\text{Éther amyléthylique.}}$$

$$\underbrace{KO,C^{10}H^{11}O}_{\text{Amylate de potasse.}} + \underbrace{C^2H^5I}_{\text{Éther iodhydrique.}} = KI + \underbrace{C^{14}H^{16}O^2}_{\text{Éther amyléthylique.}}$$

(M. Williamson.)

COMBINAISONS DU SULFURE D'ÉTHYLE AVEC LES SULFURES DE MÉTHYLE ET D'AMYLE.

SULFURE D'ÉTHYLE ET DE MÉTHYLE. C^2H^3S,C^4H^5S.

Le sulfure d'éthyle et de méthyle correspond à l'éther mixte C^2H^3O, C^4H^5O.

Il peut être préparé en chauffant à 150° dans un tube fermé un mélange de disulfophosphate d'éthyle, avec un volume double d'alcool méthylique pur. La température de 150° ne doit pas être dépassée. Au bout de quelques heures, la réaction est terminée ; le tube renferme alors un liquide éthéré, brunâtre, et une masse vitreuse, presque incolore, soluble dans l'eau.

La couche éthérée est du sulfure d'éthyle et de méthyle presque pur. Elle se présente sous l'aspect d'un liquide incolore, très-fluide, dont l'odeur très-désagréable rappelle plutôt celle du sulfure de méthyle que du sulfure d'éthyle. Son point d'ébullition est situé entre 58,8 et 59,5 sous la pression de 0,757. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,609.

La réaction qui lui donne naissance, donne toujours lieu à la formation de produits secondaires, résultant principalement de la décomposition de l'acide diéthylosulfophosphorique.

Le sulfure double d'éthyle et de méthyle donne, comme les sulfures simples des radicaux alcooliques, des combinaisons cristallines avec les chlorures métalliques. Sa solution alcoolique, mélangée avec une solution alcoolique de sublimé corrosif, en précipite de petites paillettes présentant pour composition C^2H^3S,C^4H^5S,Hg^2Cl^2. (M. L. Carius.)

SULFURE D'ÉTHYLE ET D'AMYLE. $C^4H^5S,C^{10}H^{11}S$.

Le sulfure d'éthyle et d'amyle est obtenu en chauffant à 150°, dans un tube fermé, 1 partie de disulfophosphate d'éthyle avec 2 parties d'alcool amylique pur, jusqu'à ce que la masse vitreuse qui se dépose, n'augmente plus de volume. Le liquide éthéré qui surnage, est décanté et soumis à la distillation. Ce qui passe entre 120° et 140° est dissous dans plusieurs fois son volume d'alcool, et précipité par l'eau ; ce traitement est répété plusieurs fois, et le produit est finalement lavé avec de l'eau jusqu'à ce qu'on soit sûr qu'il ne renferme plus d'alcool amylique.

Le sulfure double d'éthyle et d'amyle constitue un liquide incolore, possédant l'odeur du sulfure d'éthyle et du sulfure d'amyle. Il bout de 132° à 133°,5 sous la pression de 0,758. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4,4954. Sa solution alcoolique produit un précipité blanc dans une solution alcoolique de sublimé corrosif. (M. L. Carius.)

EAU-DE-VIE.

Les vins récoltés en France ne sont pas tous destinés à être consommés en nature. Une partie des vins du Midi, provenant de raisins riches en sucre, sont convertis en alcool par la distillation. On choisit généralement les vins blancs, qui ne contiennent pas plus d'alcool que les vins rouges, mais qui fournissent un alcool plus fin et plus *droit en goût*.

L'alcool provenant de la fermentation du raisin est ordinairement impur; il contient une huile essentielle qui lui donne dans quelques cas une saveur agréable, et dans d'autres cas un goût désagréable.

On peut constater la présence d'une huile essentielle dans l'eau-de-vie en étendant cette liqueur de 6 parties d'eau et en la distillant avec précaution; il reste dans la cornue une couche huileuse : cette huile est surtout abondante dans les eaux-de-vie qui proviennent des marcs de vendange. En examinant la fermentation des différentes parties d'un grain de raisin, M. Aubergier s'est assuré que les pellicules du grain donnaient surtout naissance à la substance huileuse. 100 litres d'eau-de-vie de marc ont fourni 20 grammes d'une huile qui était formée d'éther œnanthique, d'huile de pomme de terre et d'huile grasse. Une seule goutte de cette huile a suffi pour infecter 100 litres d'eau-de-vie.

Cette huile essentielle peut être séparée de l'alcool par une distillation conduite avec ménagement; en effet, l'alcool bout environ à 78°, et cette huile n'entre en ébullition qu'entre 130° et 200°.

Les vins du Dauphiné, du Vivarais et de la Moselle donnent des eaux-de-vie qui participent du goût de terroir qui caractérise ces vins. Il faut probablement attribuer à une circonstance de cette nature le goût et le bouquet si agréables des vieilles eaux-de-vie de Cognac.

On a pendant longtemps obtenu l'eau-de-vie en soumettant à la distillation à feu nu le vin destiné à la fabrication des eaux-de-vie; mais à moins d'opérer sur des vins blancs de bonne qualité, il était rare qu'on obtînt de l'alcool exempt du goût de marc ou de feu, contracté par ce mode de distillation. La pensée de substituer un autre mode à la distillation à feu nu paraît appartenir à Argand : elle a été mise à exécution par Édouard Adam, qui opérait avec une espèce d'appareil de Woolf, dont les flacons tubulés remplis de vin étaient chauffés par la vapeur partant d'un générateur rempli d'eau : on conçoit qu'avec ce système,

chaque flacon, inégalement échauffé, donnait de l'alcool à différents degrés.

Les procédés d'Adam ont été notablement perfectionnés par M. Cellier-Blumenthal, qui a eu recours à un mode de distillation continu, et a su combiner son appareil de manière que, même pendant la vidange des *vinasses* (résidu des chaudières), la distillation ne soit pas interrompue : le vin arrive dans l'appareil d'un côté, tandis que celui qui le précédait, sort de l'autre, après avoir abandonné tout l'alcool qu'il contenait.

Cet appareil donne des alcools à différents degrés de densité. Le degré de l'eau-de-vie est ordinairement de 22° à 24° : il descend, en vieillissant, à 18° ou 20°. On reprochait à l'appareil de Cellier-Blumenthal de laisser perdre un peu d'alcool avec la vinasse qui coulait sans cesse. Derosne corrigea ce défaut en rendant l'écoulement de la vinasse intermittent, de manière qu'elle pût subir une ébullition durant quarante-cinq et même soixante minutes avant de s'écouler : l'appareil fonctionnait avec la même activité; car le vin y arrivait en égale quantité et d'une manière continue. Cette disposition, continue pour le vin, intermittente quant à la vinasse, a été simplifiée encore par M. Laugier.

En fractionnant les produits de la distillation du vin, ou bien en soumettant l'eau-de-vie à une nouvelle rectification, on obtient l'alcool appelé généralement *esprit* ou 3/6 *de Montpellier*. Il marque 33° à l'aréomètre.

L'eau-de-vie et l'alcool sont reçus dans des fûts dont ils dissolvent une partie de la matière colorante; cette coloration est d'autant plus sensible que le séjour de ces liquides dans les tonneaux a été plus long. On est donc disposé à accorder plus de qualité, plus de vétusté à l'eau-de-vie colorée. Le commerce, pour satisfaire cette prévention du consommateur, coupe quelquefois les trois-six de Montpellier avec de l'eau et les colore avec du caramel dissous dans une infusion de thé qui paraît donner à cette eau-de-vie nouvelle un goût de vétusté; mais il est rare que cette falsification échappe au dégustateur expérimenté.

L'appareil à distillation (*fig.* 19) a été successivement modifié par Derosne et Cail, Laugier, Dubrunfaut. Il est essentiellement composé de cinq pièces principales :

1° Deux chaudières à distiller A et A' placées à des hauteurs différentes sur un fourneau ordinaire, communiquant entre elles, supérieurement par un tuyau Z, inférieurement par un tube à robinet R destiné à l'écoulement des vinasses.

2° Une colonne de cuivre dont la première moitié B, qui prend le nom de *colonne à distiller*, est garnie de plateaux *f, f'*, placés les uns sur les autres, qui sont destinés à recevoir chacun une couche de vin d'environ 27 millimètres d'épaisseur, et dont la moitié supérieure C prend le nom de *colonne à rectifier*.

3° Un condensateur chauffe-vin D, muni dans sa longueur de plusieurs tubes inférieurs d'écoulement, fermés par des robinets.

4° Un réfrigérant F, garni intérieurement d'un serpentin qui conduit

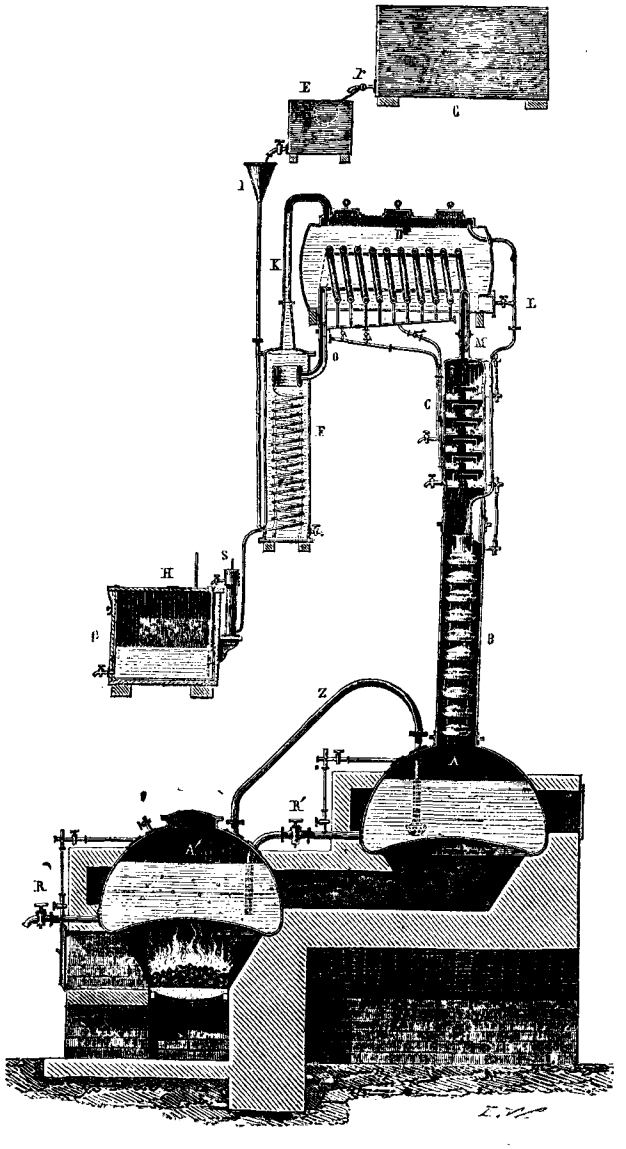


Fig. 19.

le liquide alcoolique distillé dans une éprouvette d'essai S et de là dans les récipients H ou barriques. Le réfrigérant porte à sa partie inférieure un tuyau qui remonte perpendiculairement bien au-dessus du niveau du

chauffe-vin et qui se termine par un entonnoir I. Ce tube-entonnoir reçoit le liquide à distiller d'un réservoir supérieur G. Le réfrigérant porte à son centre supérieur un autre tube droit K qui communique avec le chauffe-vin et qui est destiné à faire passer le vin du réfrigérant dans le chauffe-vin.

5° Un réservoir G, suffisamment grand, placé supérieurement au-dessus de l'appareil et destiné à alimenter les pièces précédentes du liquide à distiller. Ce réservoir est muni d'un seau E qui sert à régulariser l'écoulement du liquide dans le réfrigérant.

L'appareil distillatoire de Derosne, que nous venons d'indiquer, est remplacé actuellement dans beaucoup d'usines, principalement dans celles du Nord, par l'appareil de Dubrunfaut (*fig.* 20).

Cet appareil se compose :

1° D'une chaudière A, munie à sa partie inférieure d'une double enveloppe dans laquelle on fait arriver de la vapeur par le tuyau *b*. Un autre tuyau *b'* sert au retour de la vapeur condensée dans les générateurs. A la chaudière sont adaptés plusieurs robinets qui servent : *a'*, à la sortie de l'air lorsqu'on introduit le liquide dans la chaudière, ou d'une petite quantité de vapeur lorsqu'on veut connaître la marche de l'opération ; *a''*, au remplissage de la chaudière au début d'une distillation ; *a'''*, au vidage de la chaudière. Il existe de plus un tube indicateur de niveau *a*.

2° D'une colonne à distiller BB' contenant dix-huit plateaux et communiquant avec la chaleur par deux tubes : l'un, *e*, se terminant à la partie supérieure de celle-ci, amène les vapeurs dans la colonne ; l'autre, *ii*, plongeant jusqu'au fond, conduit le liquide de la colonne dans la chaudière.

Les plateaux sont percés de dix trous, dont neuf sont munis d'ajutages recouverts de calottes hémisphériques. Le dixième trou est muni d'un tube de cuivre, qui conduit le liquide au plateau inférieur. Des diaphragmes de cuivre, convenablement disposés, obligent le liquide qui arrive du plateau supérieur à circuler tout autour du plateau avant de tomber sur le plateau inférieur, où il circule encore, mais en sens inverse.

3° De deux serpentins chauffe-vin C, D. Les vapeurs alcooliques arrivent de la colonne par le tube *f* dans le serpentin du premier chauffe-vin. Les vapeurs condensées tombent dans un vase E, appelé *vase analyseur ;* la partie liquide s'écoule de ce vase par le tube *m* dans le tube *n*, et la vapeur s'échappe par le tube *o* dans la partie supérieure du serpentin du second chauffe-vin.

La presque totalité des vapeurs alcooliques se condensent dans ce second serpentin, et le liquide qui en provient, s'écoule par le tube *n'*, où il se réunit à celui qui s'est condensé dans le premier serpentin.

Un tube *j* fait communiquer la partie supérieure du second serpentin avec la partie inférieure du premier, et un autre tube *pp* amène dans la

colonne à distiller le liquide de la partie supérieure du premier réfrigérant. Enfin, un tube qq, partant de la partie supérieure de la calotte du chauffe-vin C, conduit les vapeurs qui se dégagent par suite de l'échauffement du vin dans le tube n.

4° D'un réservoir F, alimenté par une pompe au moyen du tube montant r; il fournit le liquide, par l'entonnoir et le tube s, au chauffe-vin D. Le robinet t, dont on règle l'ouverture à l'aide d'une tige qui descend à l'étage inférieur, permet d'introduire dans l'appareil la quantité convenable du vin. Un trop-plein u sert à avertir l'ouvrier chargé de la surveillance de la pompe, que le réservoir est plein.

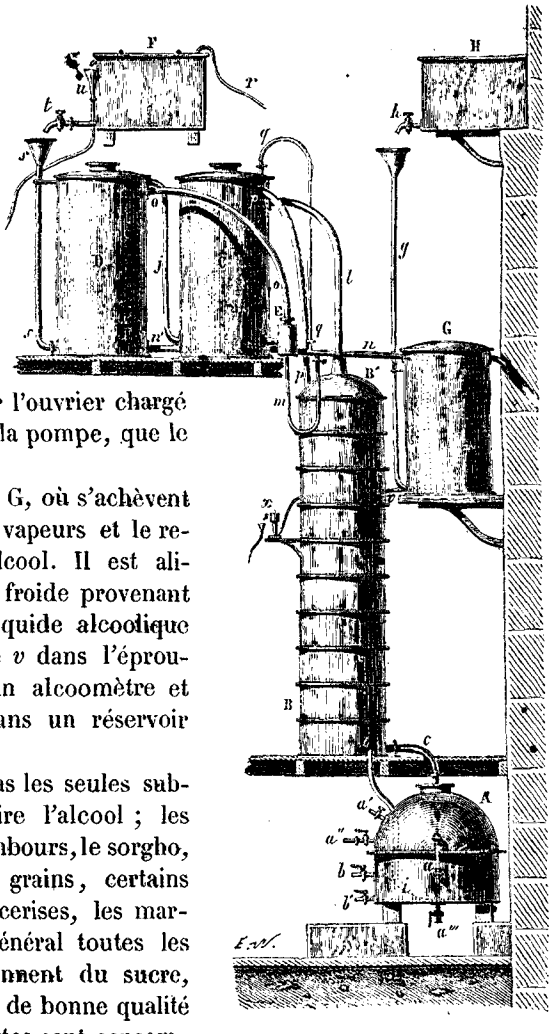


Fig. 20.

5° D'un réfrigérant G, où s'achèvent la condensation des vapeurs et le refroidissement de l'alcool. Il est alimenté par de l'eau froide provenant du réservoir H. Le liquide alcoolique s'écoule par le tube v dans l'éprouvette x, contenant un alcoomètre et versant le liquide dans un réservoir spécial.

Les vins ne sont pas les seules substances dont on retire l'alcool ; les betteraves, les topinambours, le sorgho, les asphodèles, les grains, certains fruits, tels que les cerises, les marrons, etc., et en général toutes les matières qui contiennent du sucre, donnent des alcools de bonne qualité et dont plusieurs sortes sont consommées comme eaux-de-vie.

Nous examinerons rapidement ces divers modes de production de l'alcool.

Alcool de betterave. — La fabrication du sucre de betterave produit une grande quantité de mélasse dont on ne peut utiliser la matière sucrée

qu'en la convertissant en alcool. Cette mélasse, en effet, contient plusieurs matières solides qui lui donnent une saveur salée, âcre, fort désagréable. Elle doit être soumise à la fermentation; on ramène sa densité à 8°, la température étant de 20°. On ajoute à 100 parties de mélasse 2 parties de levûre fraîche, délayée dans de l'eau légèrement tiède, et l'on brasse fortement.

La température de la pièce dans laquelle on opère étant à 15° ou 20°, la fermentation ne tarde pas à s'établir : la réaction s'annonce bientôt par le dégagement des bulles d'acide carbonique, d'abord autour des parois de la cuve, puis jusqu'au centre. Afin d'éviter que ces bulles ne s'élèvent les unes sur les autres en une mousse qui passerait par-dessus les bords, on verse à la superficie du liquide, suivant son volume, un demi-litre à 2 litres de savon vert. Ce savon est décomposé par l'acide en excès dans le liquide qui fermente. L'huile grasse, mise en liberté, surnage, fait glisser et rompre les bulles, de sorte que la mousse s'affaisse sur elle-même. L'emploi d'une très-petite quantité d'huile grasse battue avec de l'eau produit le même effet.

Dans cette distillation, on cherche non-seulement à tirer parti du sucre contenu dans les mélasses, mais on se propose aussi d'en retirer les matières salines qu'elles contiennent. C'est donc un inconvénient que de ramener avec de l'eau les mélasses à 8°. On a essayé de faire fermenter les mélasses à la densité de 14° ; on a réussi, mais comme la température s'élève à 30°, il se produit alors une fermentation acide aux dépens de l'alcool.

On arrête cette acescence en enlevant de la cuve, lorsqu'elle est à 27°, la moitié de ce qu'elle contient et en la remplaçant par de la mélasse à 14° contenant une quantité suffisante de levûre.

(M. Dumas.)

Cette partie de l'opération doit beaucoup aux travaux, aux observations et à l'expérience de M. Dubrunfaut; cet habile fabricant s'est aussi occupé de l'extraction du salin des mélasses de betterave. Au lieu d'eau, pour ramener ces mélasses à 8°, il emploie de la vinasse, ce qui lui donne une liqueur très-riche en salin ; il se sert également de vinasse, au lieu d'eau, pour alimenter un générateur de vapeur ; enfin il utilise la flamme perdue d'un four à réverbère destiné à la calcination du salin, pour alimenter trois chaudières dans lesquelles il amène les vinasses à 32°, pour les étendre ensuite sur la sole du four à réverbère.

1000 kilogrammes de mélasse de betterave fournissent 110 à 140 kilogrammes d'un salin marquant 50° à 55° à l'alcalimètre de Gay-Lussac, c'est-à-dire représentant la moitié environ de son poids de potasse pure et anhydre.

Nouveau procédé de fabrication de l'alcool de betterave. — Ce procédé est fondé sur l'observation suivante, due à M. Dubrunfaut, que « les betteraves débitées en morceaux peuvent subir la fermen-

tation alcoolique, quand elles sont placées dans un liquide fermenté ou en fermentation. » Il a été appliqué en grand par M. Leplay et par M. Dubrunfaut.

Méthode de M. Leplay. — Pour obtenir l'alcool par la méthode de M. Leplay, il faut se procurer, au moyen de la presse, un poids de jus double de celui des betteraves qui doivent être soumises à la fermentation, additionner ce jus à 0,2 pour 100 d'acide sulfurique, et, après l'avoir *mis en levain* dans une cuve à la température de 24° ou 25°, introduire dans cette cuve un vase percé de trous et formant double fond. Dès que la fermentation du jus est active, on découpe les betteraves en rubans de 4 centimètres de large, et de 4 à 5 millimètres d'épaisseur, puis on les jette dans le vase que contient la cuve.

Par suite d'une réaction que l'on n'a pas encore expliquée (il est probable que l'acide sulfurique, en décomposant les pectates, rend les cellules de la plante plus perméables), la fermentation se propage dans les tissus saccharifères avec une telle rapidité, que la transformation du sucre en glucose, puis en alcool, est opérée dans l'espace de quinze heures.

On retire alors le vase formant faux fond, et lorsque les betteraves sont égouttées, on les charge à la pelle dans des cylindres perforés, que l'on enfile successivement sur un arbre vertical, jusqu'à ce qu'ils occupent une hauteur de 3 mètres.

Cet arbre, soulevé au moyen d'une grue tournante avec les vases qu'il supporte, est déposé dans un appareil distillatoire en forme de colonne cylindrique de $1^m,30$ de diamètre, et communiquant par sa base avec un générateur pouvant fournir un courant de vapeur d'eau. On ferme la colonne avec un chapiteau que l'on adapte à un rectificateur au moyen d'un tube de jonction. En s'élevant dans l'appareil, la vapeur s'introduit dans les pores des betteraves, en chasse l'alcool, puis se condense et retombe en partie au bas de la colonne, d'où elle s'écoule au dehors de l'usine. L'alcool volatilisé passe d'abord dans le rectificateur, puis dans un serpentin, à l'extrémité duquel on le recueille dans un état de concentration tel qu'il marque 60° à l'alcoomètre centésimal.

Pendant que la distillation est en activité, les ouvriers découpent de nouvelles betteraves et les font fermenter, ce qui permet de rendre l'opération continue.

Il est indispensable au succès de l'opération d'éviter les fermentations acétique, lactique et visqueuse, qui entraînent des pertes considérables. On y parvient sans peine en s'assurant, par des dosages journaliers, que le jus et les betteraves mis en fermentation contiennent toujours la quantité d'acide sulfurique précitée, et dans le cas où l'acidité s'affaiblit, en rétablissant le titre normal par une simple addition d'acide.

Les tranches de betteraves qui ont subi cette fermentation se conservent parfaitement dans des silos creusés en terre, où elles s'égouttent, et peuvent ensuite servir à la nourriture des animaux.

Méthode de M. Dubrunfaut. — La méthode de M. Dubrunfaut consiste : 1° à déterminer la fermentation des betteraves découpées, à l'aide d'un jus additionné de 3 millièmes d'acide sulfurique ; 2° à lessiver ensuite les tranches par les moyens ordinaires ; 3° et à extraire par distillation l'alcool que contiennent les eaux de lavage.

Alcool de grain, de pomme de terre. — En Allemagne et en Angleterre, on fabrique en grand l'alcool de grain et de pomme de terre en traitant le grain *concassé* ou la pomme de terre cuite par une dissolution d'orge germée dont la diastase réagit sur la fécule et la transforme en glucose; on étend d'eau ce mélange dans lequel la fermentation ne tarde pas à s'établir, puis on distille.

Par le procédé suivi en Allemagne, et surtout dans les fermes du Palatinat, on n'obtient qu'une eau-de-vie empyreumatique et de mauvais goût. Dans les localités où l'on fabrique spécialement ces sortes d'alcools, on adopte maintenant la conversion de la fécule en glucose au moyen de l'acide sulfurique ; on fait fermenter et l'on distille dans les appareils que nous avons indiqués. Lorsqu'on n'emploie que du grain, on le fait germer, on le réduit en malt et l'on en fait une dissolution qu'on met à fermenter et qu'on soumet ensuite à la distillation.

L'eau-de-vie de pomme de terre contient de l'alcool amylique qui lui communique un goût et une odeur désagréables; cette huile s'y trouve quelquefois en assez grande quantité pour que l'eau-de-vie devienne laiteuse par son mélange avec de l'eau. On débarrasse en grande partie l'alcool de l'huile qu'il contient en le mettant pendant quelques heures en contact avec du charbon de bois.

La saccharification et la fermentation des diverses semences fournissent les quantités d'alcool indiquées dans le tableau suivant :

100	kilogr.	de froment	donnent	40 à 45	litres d'alcool à 50°	centésimaux.
100	—	de seigle	—	36 à 42	—	—
100	—	d'orge	—	40	—	—
100	—	d'avoine	—	36	—	—
100	—	de sarrasin	—	40	—	—
100	—	de maïs	—	40	—	—

Pour la fabrication du *whisky* (Angleterre), on se sert d'orge germée pure dont on fait fermenter la dissolution au moyen d'une addition de levûre.

L'*alcool de genièvre* se fabrique en Hollande, avec une décoction fermentée de *malt d'escourgeon*, que l'on distille sur de la graine de genièvre concassée.

Le *rhum* est le produit de la distillation d'une dissolution fermentée de mélasse de canne mélangée avec du jus de canne. Celui qu'on expédie des colonies, et surtout de la Martinique, paraît être préparé avec le suc même de la canne (vesou).

On prépare dans la forêt Noire, avec les merises, une eau-de-vie

(connue sous le nom de *kirschwasser*) extrêmement agréable, lorsqu'elle est vieille. On choisit les merises bien mûres, on les écrase, on pile une partie des noyaux; on laisse fermenter, et l'on distille avec précaution. Cette liqueur donne lieu à une industrie agricole dans plusieurs départements de la France (Meurthe, Meuse, Vosges, Doubs, Haute-Saône).

Dans les années d'abondance et de maturité, on peut faire de très-bon kirsch avec des cerises communes, surtout lorsqu'on a pris la précaution d'enlever les queues, de concasser tous les noyaux, de séparer le marc du fond de l'alambic au moyen d'une couche de paille ou d'un faux fond, et de rectifier au bain-marie.

Le prix élevé auquel on livre l'alcool depuis quelques années a attiré l'attention des chimistes et des industriels, qui ont cherché à modifier les procédés déjà connus pour obtenir ce corps et à l'extraire économiquement de diverses plantes.

Bien des procédés ont été indiqués pour arriver à ce but. Nous examinerons ici les plus importants.

Alcool d'asphodèle. — L'asphodèle, plante de la famille des liliacées ou des asphodélées, qui croît dans le midi de la France et dans l'Algérie, contient une substance analogue au sucre, que l'on peut facilement convertir en alcool.

La partie tuberculeuse de l'asphodèle, qui seule renferme la matière sucrée, est lavée, divisée à la râpe et exprimée à deux reprises différentes après avoir été mouillée de 25 centièmes d'eau. On obtient ainsi 75 à 85 pour 100 de jus que l'on fait fermenter avec de la levûre comme le suc de betterave, et que l'on soumet ensuite à la distillation.

Quoique la quantité d'alcool extraite de ce jus soit environ de 8 pour 100, rendement double de celui du jus de betterave, la fabrication de l'alcool d'asphodèle n'est avantageuse que dans les pays où cette plante croît spontanément, car il est nécessaire d'attendre quatre ou cinq ans avant que les tubercules d'asphodèle soient de dimension convenable. On a reconnu de plus que la pulpe et les tranches macérées ne sont pas propres à la nourriture des bestiaux.

Alcool de topinambour. — Les topinambours, traités comme les tubercules d'asphodèle, fournissent 78 centièmes de leur poids d'un jus qui peut donner 4 ou 5 centièmes d'alcool à 94°. De plus, la pulpe exprimée convient parfaitement à la nourriture des bestiaux. Au cours actuel des alcools, la culture et la fermentation des topinambours peuvent donc offrir certains avantages.

On a proposé aussi de retirer l'alcool des cannes à sucre, des marrons, du maïs, des carottes, des navets, des panais, du chiendent, des glands, des cerises, des groseilles et des figues; mais la quantité d'alcool que fournissent ces substances étant peu considérable, on trouve plus de profit à les appliquer à la nourriture des hommes ou des animaux. Le dahlia, le sorgho, les baies de sureau, etc., qui pourraient également

servir à la fabrication de l'alcool, ne sont pas employés, à cause du prix élevé de ces matières premières.

Dans le but d'augmenter la force des eaux-de-vie, on les mélange parfois frauduleusement avec des substances corrosives telles que l'acide sulfurique. Cette altération grossière est heureusement facile à constater. Il suffit, en effet, d'exposer l'eau-de-vie au contact de l'air : l'alcool s'évapore et laisse l'acide pour résidu. On reconnaît la nature de cet acide au moyen des réactifs ordinaires.

Il est très-difficile de débarrasser complétement les esprits des principes huileux qu'ils contiennent et qui leur communiquent un goût si désagréable. M. Dubrunfaut, le premier, a imaginé un mode de rectification qui les élimine en très-grande partie, et qui permet d'obtenir, même avec les esprits les plus infects, des liquides de bon goût. Son procédé repose sur la différence de volatilité de l'alcool et de ces huiles odorantes qui ne bouillent, en général, qu'à des températures bien supérieures à 100°.

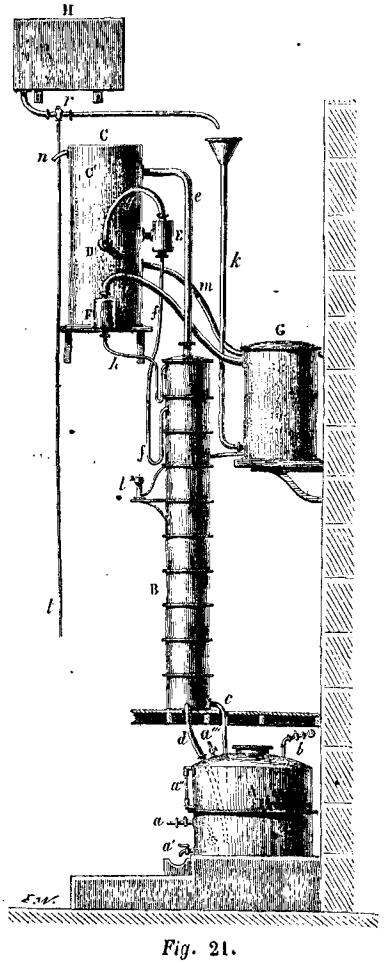


Fig. 21.

Le rectificateur adopté dans toutes les usines du Nord se compose des pièces suivantes :

1° Une chaudière A (*fig.* 21), de 30, 50 et même 100 hectolitres, munie d'un tube *a* terminé en pomme d'arrosoir pour l'introduction de la vapeur, d'un tube de vidange *a'* d'un tube indicateur de niveau *a''*, d'un tube à air *a'''*, enfin d'un tube à robinet *b* communiquant avec le réservoir d'alcool à rectifier et servant à emplir la chaudière.

2° Une colonne de rectification, B, se composant de dix-huit plateaux analogues à ceux de la colonne à distiller. Elle communique avec la partie supérieure de la chaudière par le tube *c*, qui, débouchant de 15 à 20 centimètres de sa paroi, permet l'admission de la vapeur alcoolique. Un autre tube *d* met en communication le fond de la colonne, et le liquide qui s'y condense, avec la partie inférieure de la chaudière.

3° Un réfrigérant *c*, dit *chauffe-vin*, contenant deux serpentins C', D, superposés l'un à l'autre. Le tube *e* fait communiquer le haut de la colonne avec le serpentin supérieur. Les portions les plus aqueuses se condensent dans ce serpentin, qui sort du réfrigérant, et aboutit au vase analyseur E. La partie condensée retombe de ce tube, par le tube *f* terminé en siphon renversé, sur le troisième plateau supérieur : la vapeur passe par le tube *g* dans le second serpentin D. Une seconde analyse s'opère dans le vase F ; le liquide repasse sur le premier plateau de la colonne par le tube *h*, et les vapeurs, s'introduisant dans le tube *i*, vont se condenser complétement dans le réfrigérant G. L'alcool coule alors dans l'éprouvette *l*, d'où il se rend au réservoir spécial.

4° Un réservoir H alimente, par le tube *k*, le réfrigérant G. On règle l'écoulement de l'eau par le robinet *r*, à l'aide d'une tige *t* qui descend à l'étage inférieur. L'eau passe, de ce réfrigérant, dans le chauffe-vin au moyen du tube *m*, et s'écoule ensuite par le trop-plein *n*.

FABRICATION DU VIN.

Le vin est le suc fermenté du moût ou du jus de raisin. Ce jus, nouvellement exprimé, est sucré ; il perd assez promptement cette saveur pour en contracter une autre qui est acide et surtout alcoolique.

La qualité du raisin influe nécessairement sur celle du vin. Toutes les espèces de raisins, quoique réunissant les conditions d'exposition et de maturation convenables, ne sont pas susceptibles de donner un vin potable et de durée. Ainsi, c'est en vain qu'on a tenté, dans les années abondantes, de convertir en vin les meilleurs chasselas ; ils n'ont jamais fourni qu'un vin plat et tournant facilement à l'acescence.

Le raisin destiné à la fabrication du vin doit provenir d'une exposition où il reçoive une température chaude, constante et régulière ; un sol mixte, plutôt siliceux et caillouteux qu'argileux, semble être une des bonnes conditions de la qualité du raisin. La vigne doit être peu fumée. Les tiges couchées en terre, sous le nom de *provins*, pour obtenir de nouveaux ceps, doivent seules, autant que possible, recevoir de l'engrais ; le reste de la vigne doit être amendé avec de la terre ; enfin une longue expérience a démontré que le vin produit par des raisins provenant de vignes anciennement plantées est meilleur que le vin fourni par de jeunes vignes. Aussi voit-on, dans les pays vignobles, des propriétaires conserver des vignes plus que séculaires et ne les abandonner que lorsqu'elles refusent toute espèce de récolte.

Nous devons faire observer que ces considérations générales ne s'appliquent qu'aux crus d'où l'on cherche à retirer plutôt la qualité que la quantité.

Il existe un grand nombre de variétés de vignes. Au premier rang, parmi les plants qui donnent des fruits propres à faire les meilleurs vins rouges, on doit citer :

Le *pineau noir* ou *noirien*, qui se cultive dans les bons crus de la Bourgogne et dans un grand nombre de contrées vinicoles, et qui produit un vin délicat; le *gamay*, qui donne beaucoup de vin, mais de médiocre qualité. C'est un des plants qui réussissent le mieux dans les plaines, et l'on doit le cultiver de préférence dans des terrains plats, où le noirien serait beaucoup moins productif, sans pouvoir donner de vins fins, faute de l'exposition convenable.

Parmi les raisins blancs, nous citerons :

Le *pineau gris*, le *gamay blanc*, et le *furmint*, qui donne en Hongrie le fameux vin de *Tokai*.

On rencontre dans le raisin les substances suivantes :

Eau, cellulose, glucose, acide pectique, tannin, albumine, ferment; plusieurs matières azotées solubles dans l'eau et l'alcool; huiles essentielles; matières colorantes, jaune, bleue et rouge, produisant plusieurs nuances, qui font virer successivement la couleur du vin du violet au rouge orangé, ou au jaune-paille lorsque les colorations bleues et rouges sont affaiblies; matières grasses, dont une, sans doute, concourt à la formation de l'éther œnanthique; pectates et pectinates de chaux, de soude et de potasse; tartrates et paratartrates de potasse, de chaux et d'alumine; sulfate de potasse; chlorures de potassium et de sodium; phosphate de chaux, oxyde de fer, silice.

La maturité du raisin est une condition essentielle de la qualité du vin. Cette condition s'accomplit assez ordinairement dans les pays vignobles qui s'éloignent de la capitale et de ses environs, pour se rapprocher du midi de la France, surtout lorsque la vendange se fait dans le mois de septembre, et lorsque le vigneron ne se hâte pas trop de récolter.

On vendange, autant que possible, par un temps sec et sous l'influence du soleil. Le raisin, recueilli dans des paniers, est ensuite déversé dans des tonneaux placés au pied de la vigne.

Les raisins, étant cueillis, sont foulés aux pieds dans de grandes cuves de bois ou de pierre. Mais toutes les fois que les raisins mûrs se trouvent mêlés à des raisins verts ou à des raisins meurtris (par excès de maturité ou par le bec des oiseaux), il est nécessaire d'en opérer le *triage*, de manière à séparer les grains en trois séries : les raisins mûrs, les raisins verts et les raisins gâtés.

Dans beaucoup de localités (Lyonnais, Bordelais, etc.), et généralement partout où l'on veut avoir des vins fins et d'une qualité supérieure, on est dans l'habitude, avant de procéder au foulage, de débarrasser le fruit de son pédoncule ligneux, qui porte le nom de *râpe* ou de *rafle*, parce qu'il communique au liquide une trop grande astringence : cette astringence est due à l'acide tannique, dont la rafle est très-chargée.

L'opération par laquelle on sépare la rafle, est connue sous le nom d'*égrappage* ou de *dérâpage* : elle n'a lieu toutefois en général que pour les vins rouges de boisson; elle est inutile pour ceux qui sont destinés à la distillation; elle est nuisible aux vins blancs. On l'effectue avec une

fourche à trois dents, que l'ouvrière tourne et agite circulairement dans un petit cuvier nommé *comporte*, *benne* ou *banneau*, où sont déposés les raisins (*fig.* 22). Par ce mouvement rapide, elle détache les grains de la grappe et ramène celle-ci à la surface, d'où elle l'enlève avec la main. Une égrappeuse suffit à dix ou douze vendangeuses. On égrappe encore avec un crible ordinaire, formé de brins d'osier ou de fils de fer espacés de 9 à 14 millimètres. Ce crible est posé au-dessus d'un cuvier; en agitant et tournant en tous sens les raisins avec la main, la grappe se dépouille de ses grains qui tombent dans le cuvier. Un bon ouvrier égrappe ainsi facilement 16 à 18 hectolitres de raisins.

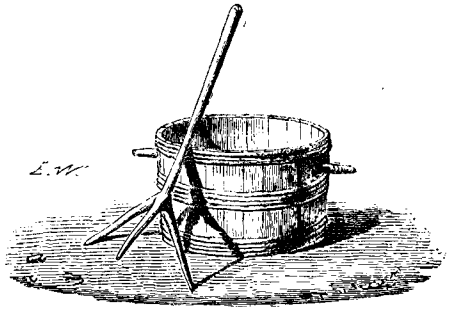


Fig. 22.

Une autre méthode, un peu plus dispendieuse, exige une petite machine originaire de l'Allemagne (*fig.* 23), et composée d'un cylindre à claire-voie CD, tenu horizontalement sur la cuve, et dans lequel on secoue le raisin au moyen de palettes *ab*, *cd*, fixées sur l'axe (*fig.* 24). Les bords de ce cylindre reçoivent une trémie AB, dans laquelle on verse le raisin, et soutenue sur les bords de la cuve par deux traverses passées dans les crochets *c*, *c*. A mesure que les grains se détachent, ils passent au travers des baguettes rondes de bois dont la surface courbe du cylindre est formée. Les grappes restent dans l'intérieur et sont enlevées de temps en temps par une porte *p*, disposée dans la base du cylindre opposée à la manivelle. D'après M. Masson-Four, un enfant peut mettre toute la machine en action.

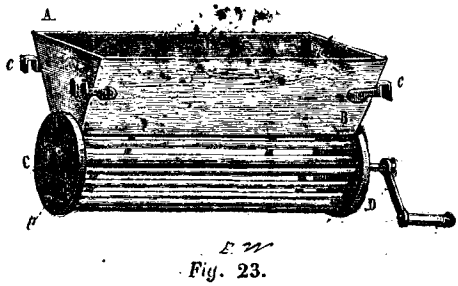


Fig. 23.

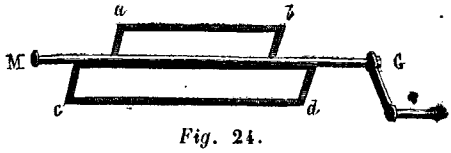


Fig. 24.

Fabroni, chimiste italien, a eu l'ingénieuse idée de disséquer le grain du raisin, et il a vu que le sucre et les matières azotées que l'on appelle improprement le *ferment*, se trouvent placés chacun dans des organes spéciaux. M. Raspail a confirmé cette observation, en reconnaissant que le sucre existe dans les vaisseaux ligneux qui forment le réseau du fruit, tandis que la pulpe gélatineuse et acide n'en renferme aucune trace.

Il faut donc, pour que le raisin puisse donner une liqueur spiritueuse, qu'il soit écrasé, afin que ses divers matériaux constitutifs soient en contact intime. En effet, il n'y a jamais d'alcool dans le grain de raisin abandonné à lui-même, sans avoir été déchiré : il se flétrit alors, se dessèche et se décompose, mais sans éprouver de fermentation alcoolique régulière et complète. Une autre condition non moins nécessaire, c'est que le jus ait le contact de l'air, pour que le ferment puisse y apparaître, s'y développer aux dépens des matières azotées et du sucre, et déterminer par suite l'alcoolisation de celui-ci.

Le foulage est encore aujourd'hui pratiqué, dans beaucoup de pays, par des hommes qui entrent nus dans la cuve et foulent le raisin avec leurs pieds.

Dans les grandes exploitations, on piétine les raisins sur le sol d'une cave voûtée A (*fig.* 25) ; les raisins y sont introduits par la porte *b*, et les rafles en sont enlevées par la porte en regard *c*. Le jus s'écoule par l'orifice inférieur *o* et se rend dans un réservoir R, d'où une pompe P l'enlève

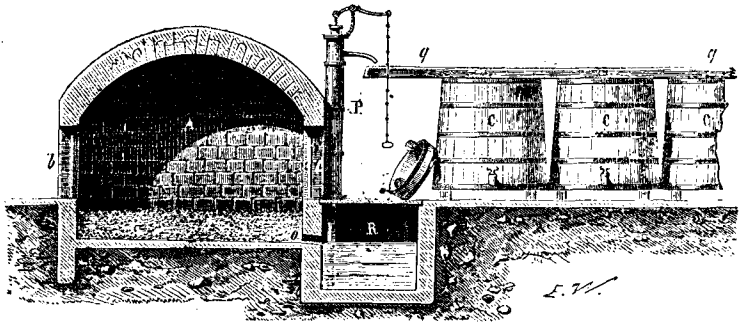


Fig. 25.

au fur et à mesure dans la rigole *qq* : il part de là pour se distribuer dans les cuves de fermentation C, C, C, placées les unes à la suite des autres dans le cellier.

On a imaginé diverses machines pour fouler les raisins plus complétement et plus rapidement que par les procédés ordinaires. Presque toutes se ressemblent par l'organe essentiel, qui est composé de deux cylindres tournant l'un contre l'autre (*fig.* 26) et entre lesquels les raisins tombent pour y être écrasés. Les cylindres sont lisses ou cannelés ; ils sont surmontés d'une trémie et sont placés sur un bâtis de bois au-dessous duquel se trouve un réservoir pour le jus, qui s'écoule de là dans les cuves à fermenter.

Lorsque le moût a été obtenu et réparti dans les cuves de bois ou de pierre, dont la capacité varie de 30 à 60 et 80 hectolitres, la fermentation s'établit en moins de quelques jours ; la masse s'échauffe ; des bulles d'acide carbonique se dégagent en si grande quantité, qu'il en résulte

une sorte d'ébullition ; elles soulèvent les débris solides du fruit et une écume épaisse, composée surtout de ferment altéré, de sorte qu'il se forme peu à peu, à la surface de la liqueur, une croûte hémisphérique qu'on appelle le *chapeau de la vendange*. Mais bientôt l'effervescence se calme et le chapeau s'affaisse. On foule alors, c'est-à-dire on brise le

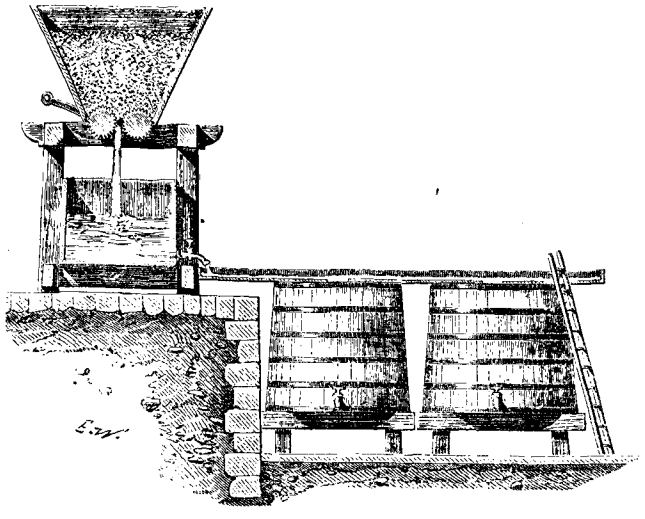


Fig. 26.

chapeau en faisant descendre dans la cuve un ou plusieurs hommes nus, afin de mêler toutes les matières et de ranimer la fermentation.

Lorsque le liquide de la cuve ne *bout* plus, qu'il a pris une saveur forte et vineuse, qu'il s'est éclairci, on le soutire dans des tonneaux, et l'on passe, à plusieurs reprises, au pressoir le marc qui reste, afin d'en extraire le vin dit *de presse*.

La durée de la fermentation tumultueuse, ou plutôt du séjour dans les cuves, varie suivant les crus et aussi suivant le degré de maturité des raisins, de sept à dix jours.

Au sortir de la cuve, le vin est distribué dans des tonneaux placés, autant que possible, dans une cave qui ne soit ni trop sèche ni trop humide, et qui soit profonde de 16 à 19 mètres et exposée au nord. Le vin est trouble et fermente encore ; dès les premiers jours du transvasement, on entend un léger sifflement dû à un dégagement continu d'acide carbonique : il se forme une écume à la surface du liquide qui déverse par la bonde, et lorsqu'il s'agit de vin blanc, on a l'attention de tenir le tonneau toujours plein pour que l'écume sorte et que le vin se dégorge. Il suffit dans les premiers instants d'assujettir une feuille ou une toile sur la bonde. Le mieux serait de faire usage d'une bonde hydraulique, qui peut servir pendant toute la durée du travail dans les tonneaux. La bonde hydraulique la plus simple est celle de M. Sébille-

Auger. Elle consiste en une bonde de bois ordinaire, percée à son centre d'un trou évasé à la partie supérieure, où se loge une soupape d'os : cette soupape est guidée par la bride de fer étamé, et est maintenue par un ressort, ou mieux, comme l'a imaginé M. Maumené, par un bout de caoutchouc; elle se soulève sous l'effort du gaz carbonique et retombe immédiatement après sa sortie, ce qui ne permet pas la rentrée de l'air extérieur.

A mesure que la fermentation s'affaiblit, le volume du liquide diminue; on verse alors du vin dans les tonneaux, de manière qu'ils soient toujours pleins : c'est ce qu'on appelle *ouiller;* on bondonne hermétiquement, en entourant le bondon de filasse ou d'étoupes. Lorsqu'il ne se produit plus de mouvement sensible, que la liqueur paraît être en repos, le vin, quoique encore trouble, peut être considéré comme fait. Peu à peu les matières étrangères en suspension se déposent. Cette précipitation lente produit au fond des tonneaux un dépôt qui est désigné sous le nom de *lie;* cette matière est un mélange confus des débris de la pulpe, de matière colorante, de ferment devenu insoluble et de sels peu solubles, notamment de tartre ou bitartrate de potasse ; ce dernier sel se sépare partiellement et cristallise sur les parois des tonneaux. Comme il a une saveur âpre et désagréable, il en résulte que le vin qui a subi une bonne fermentation insensible, et qui est devenu par ce fait plus riche en alcool, est meilleur et d'un goût plus agréable.

Pour éviter que la lie ne se mêle au vin par l'agitation ou par les changements de température et ne le fasse tourner à l'aigre, on tire le vin à clair au moyen du soutirage. Cette opération, fort importante, se pratique à diverses époques pour chaque espèce de vin. Selon les localités, on soutire en décembre lorsque les vins sont bien éclaircis et qu'on veut les transporter, ou bien on le fait une seule fois par année, aux mois de février et de mars, comme en Champagne. Dans telles contrées, les vins demandent à être soutirés deux fois pendant la première année, les uns au commencement du printemps et à la fin de septembre (Ermitage), les autres vers la fin de décembre, par une belle gelée, et vers la mi-mai. Certains vins faibles exigent de devancer l'époque du soutirage ; il en est d'autres qui sont verts et durs et pour lesquels on la retarde. Les vins généreux peuvent sans inconvénient rester sur lie de trois à quatre ans, et n'être soumis au décuvage que tous les deux ans : tels sont les vins rouges de la Marne, et surtout ceux du clos Saint-Thierry, près de Reims ; mais, en général, les vins doivent être séparés de leur grosse lie avant l'équinoxe du printemps.

Les vins qui ne sont pas clairs après le soutirage, doivent être clarifiés au moyen du collage, et soutirés de nouveau dès qu'ils sont éclaircis.

Nous donnerons ici quelques détails sur le collage des vins blancs, tel qu'il se pratique à Beaune, et les doses de matières convenables.

Pour coller cinq pièces de vin d'une contenance de 2 hectolitres 28 litres, il faut prendre 35 grammes de colle de poisson transparente et présentant par réflexion une teinte légèrement verdâtre ; on la coupe en

petits morceaux de 1 centimètre de large sur 2 centimètres de long, on la met dans un vase vernis qui contient $\frac{1}{4}$ de litre d'eau : on laisse tremper la colle pendant vingt-quatre heures à une température de 12° à 15°. Si la température était de 25°, la colle serait en putréfaction avant vingt-quatre heures. On presse alors la colle dans un linge afin de faire sortir toute l'eau qu'elle contient : on la pétrit pendant près d'une heure en ayant le soin de la mouiller de temps en temps. Lorsque la colle ne contient plus de membranes, on la délaye dans 2 litres d'eau, ce qui exige encore une demi-heure : on prend alors la boule de colle dans la main droite et on la frotte sur la paume de la main gauche, en mouillant la masse de temps en temps. On passe ensuite la colle dans un tamis. Pour conserver cette colle, on l'arrose avec une petite quantité d'alcool.

Lorsqu'on veut opérer immédiatement le collage, on prend pour une pièce la cinquième partie des 2 litres de colle qui ont été préparés : on la délaye dans 1 litre de vin blanc et l'on verse cette liqueur dans la pièce, en ayant soin qu'elle soit en vidange de 3 litres : on agite le liquide avec un morceau de bois formant spatule, ou avec un morceau de latte de chêne : si l'on veut rendre la colle plus active, on ajoute par pièce une forte cuiller à bouche de crème de tartre.

Lorsque les vins sont malades, jaunes-roux, gras, filant comme de l'huile, il faut doubler la dose de colle. On doit alors avoir soin, la veille du collage, d'ajouter à chaque pièce deux fortes cuillers à bouche d'alun calciné et d'introduire dans la pièce, quelques minutes avant de coller, 100 grammes de tannin et 100 grammes de noir animal lavé. Il faut en outre tripler la dose de crème de tartre. Après l'addition de chaque substance, on doit agiter le vin avec la spatule.

Pour le collage des vins rouges, il faut employer la gélatine Lainé : les grands vins ne doivent être collés qu'une fois après le premier soutirage qui a lieu le 1er mars ; pour les autres soutirages, on se sert de blancs d'œufs. Si, cependant, il fallait coller pendant l'hiver des vins vieux, on devrait employer la gélatine, car, en hiver, l'albumine de l'œuf n'a aucune force : pour les vins ordinaires, on se sert de la colle de Givet premier choix.

Les vins communs et nouveaux perdent de leur âpreté par suite du collage ; les bons vins en acquièrent plus de finesse. Quand les vins sont très-forts, et surtout acerbes ou durs par l'effet du tannin, on les adoucit, tout en les clarifiant, au moyen de sang frais de bœuf ou de mouton : on en verse un demi-litre tout chaud dans la pièce ; on agite vivement et on laisse reposer. Cette forte proportion d'albumine enlève une partie du tannin qui se précipite à l'état de *tannate d'albumine* insoluble. Il est souvent utile de coller ainsi plusieurs fois de suite. C'est par ce procédé qu'on prépare les vins ordinaires, rouges ou blancs. Ceux-ci sont faits avec les raisins blancs, mais on peut se servir aussi de raisins rouges ; au lieu de laisser fermenter le moût sur son marc, on le soutire alors dès que le grain est écrasé. Comme la matière colorante du fruit réside dans la pellicule extérieure, celle-ci, étant séparée du moût, ne peut plus le

colorer en rouge. L'art de faire du vin blanc avec des raisins rouges remonte au XII^e^ siècle et appartient aux Poitevins.

Fabrication du vin blanc. — Lorsque le raisin est transporté dans le cellier, on achève de l'écraser, si c'est du raisin noir, en le promenant avec un râteau sur un châssis de bois placé sur une cuve de bois ou de pierre, garni d'un filet de forte corde, à mailles espacées de manière à laisser seulement passer le grain du raisin. S'il s'agit de raisin blanc, on vide les tonneaux dans la cuve, on achève d'écraser le raisin avec la fourche à trois dents ou en le faisant piétiner par un ou plusieurs hommes descendus dans la cuve; pendant ce temps, on ouvre un large robinet par où s'écoule le moût, qu'on dirige dans les tonneaux. A l'orifice de la cannelle, dans l'intérieur de la cuve, on a placé un *panier* ou grillage destiné à intercepter les pellicules et les pepins.

Lorsque le moût cesse de couler, le marc est porté au pressoir, où il subit la pression nécessaire. On établit une différence entre le vin obtenu de *mère goutte* et celui qui provient du *pressurage :* ce dernier est considéré comme inférieur en qualité; on le réserve assez ordinairement pour être coupé avec les moûts de raisin noir trop fortement colorés.

Si l'on désire conserver au vin sa blancheur, il faut le laisser le moins longtemps possible au contact de l'air; les tonneaux, s'ils sont neufs, doivent être chaulés avec un lait de chaux à 40°, et ensuite soigneusement rincés; si l'on fait usage de vieux tonneaux, on les soumet à un soufrage préalable : ces deux opérations ont pour but d'enlever aux fûts toute cause de coloration.

Le moût, introduit dans le tonneau, y subit la fermentation alcoolique, qui se manifeste par un dégagement de gaz acide carbonique et par la formation d'une écume blanche qui tient en suspension une substance de la nature de la levûre. Les tonneaux doivent être remplis de manière que le gaz et l'écume puissent se dégager sans perte de liquide; ils ne doivent être bondonnés que lorsque le vin commence à s'éclaircir : ce bondonnage doit être fait à la main, de manière que le bondon puisse obéir au dégagement qui pourrait se manifester.

Lorsque la fermentation du moût est accomplie, on procède au soutirage des vins blancs qui doivent être consommés peu de temps après la récolte; ceux qui sont destinés à être conservés pendant plusieurs années ne sont soutirés qu'après les premières gelées. On a soin de boucher exactement les tonneaux et de procéder régulièrement au ouillage.

Cette opération est une des conditions essentielles de la conservation du vin; elle demande beaucoup de soins dans les premières semaines qui succèdent à la récolte; mais il arrive un moment où il suffit de l'accomplir tous les mois. Lorsqu'on manque de vin de qualité égale à celui du tonneau qu'on veut ouiller, on lui substitue quelquefois du sable de rivière lavé et non effervescent. La diminution de volume du vin pendant sa conservation dépend surtout de l'aérage des caves.

Les vins blancs éprouvent parfois une maladie, appelée la *graisse* (fer-

mentation visqueuse), occasionnée par une substance azotée, nommée *glaïadine*. Les vins blancs contenant cette substance azotée ne peuvent être convertis en vins mousseux que lorsque la glaïadine en a été précipitée par une certaine proportion de tannin. (FRANÇOIS.)

Fabrication du vin rouge. — Le raisin noir est amené de la vigne au cellier, écrasé ou entier. On le conserve quelquefois dans le même état, lorsqu'il s'agit de vins de qualité ; car, dans les localités où la maturité n'est pas toujours égale, on fait subir au raisin une espèce de triage.

Lorsque le raisin est écrasé, ainsi que nous l'avons indiqué pour le raisin blanc, on enlève les rafles du raisin.

Les propriétaires de vignes ne sont pas bien fixés sur le moment où il faut enlever les rafles; on les enlève quelquefois avant la fermentation et souvent après.

Le raisin, écrasé, convenablement foulé, est porté dans une cuve, dont la capacité varie de 30 à 45 hectolitres, où il perd peu à peu sa saveur sucrée. En prêtant l'oreille, on entend un bouillonnement ; les rafles, les pellicules et les pepins gagnent la partie supérieure de la cuve, où ils forment le *chapeau*, qui préserve le liquide du contact de l'air. Dans certains pays vignobles, on laisse cette fermentation se développer au contact de l'air ; dans d'autres, on recouvre la cuve d'un plateau muni d'un tube qui donne issue à l'acide carbonique ; enfin, dans quelques localités, on fait usage d'un faux couvercle troué, assujetti au-dessous du niveau du moût : ce couvercle maintient le chapeau constamment immergé et en contact avec le liquide en fermentation, qui, au moyen de l'alcool, dissout la matière colorante de la pellicule.

Il est utile de préserver le chapeau du contact de l'air; car lorsque la fermentation est lente, il peut se former de l'acide acétique qui nuit à la qualité du vin. Lorsque la fermentation se ralentit, on fait descendre le chapeau dans la cuve pour le soumettre à l'action du liquide fermenté.

La fermentation, suivant la température, est plus ou moins lente à s'établir ; pour que cette dernière circonstance ne nuise pas à la qualité du vin, on provoque assez souvent cette fermentation en chauffant une certaine portion de moût pour élever la température de la masse.

Lorsque la liqueur a pris une coloration rouge, on procède au *décuvage*. Cette opération s'effectue, comme pour le vin blanc, en séparant le vin de mère goutte du vin de pressurage, du moins pour les vins de qualité; l'entonnage et la préparation des fûts réclament les mêmes soins. Le bondonnage des fûts peut être un peu plus ferme que pour les vins blancs, car la fermentation s'est en grande partie accomplie dans la cuve. Le remplissage doit toujours être fait exactement, et, en général, on ne procède au premier soutirage qu'après l'hiver.

Vins mousseux. — Les vins mousseux les plus recherchés sont ceux de Champagne. Les vins mousseux de la Bourgogne, de la Touraine et des bords du Rhin ne sont pas sans qualité ; mais ils n'ont pas la légèreté du vin de Champagne. On peut comprimer du gaz acide carbonique dans du

vin blanc et le rendre mousseux à la manière des eaux gazeuses; mais cette mousse n'est pas persistante : elle n'est pas corsée comme celle qui provient de la réaction des éléments du moût sur eux-mêmes.

C'est avec du raisin noir qu'on prépare le vin de Champagne. On conçoit qu'aucune des précautions que nous avons indiquées pour conserver aux vins de choix leur qualité, ne doit être négligée. Ainsi le triage du raisin est soigneusement accompli; le pressurage s'exécute avec la plus grande célérité, et l'on ne destine au vin mousseux blanc que la mère goutte. Le vin de pressurage, qui se colore déjà pendant cette opération, est converti en *vin rosé* par l'addition d'une proportion convenable de tournesol, lorsque la teinte rose n'est pas suffisamment prononcée.

Le moût destiné au mousseux blanc est traité comme dans la fabrication des vins blancs. Au moment où l'on met en tonneau, on ajoute souvent 1 litre d'eau-de-vie de Cognac par 100 litres de moût. C'est ordinairement en décembre, par un temps sec et froid, qu'on procède à un premier soutirage et au collage. Le collage se fait au moyen de 16 grammes de colle de poisson pour 200 bouteilles. La colle est dissoute dans une suffisante quantité de vin blanc; on soutire une deuxième et une troisième fois en janvier et en février. Ce troisième soutirage est suivi d'un second collage. Enfin, en avril, on met le vin dans des bouteilles.

Le vin ainsi embouteillé, bouché avec des bouchons de première qualité introduits dans les bouteilles au moyen d'une forte pression et maintenus avec un fil de fer, est abandonné à lui-même pendant huit à dix mois. La fermentation continue dans les bouteilles couchées; l'acide carbonique se dissout dans le vin, et il se forme un dépôt de ferment qui se rassemble dans la partie inférieure de la bouteille.

Il est nécessaire d'enlever ce dépôt au moyen d'une opération appelée *dégorgement*. A cet effet, un ouvrier renverse adroitement la bouteille en lui imprimant un mouvement de rotation destiné à faire arriver le dépôt du centre de la bouteille sur le bouchon, et il place les bouteilles sur des planches percées, de manière que tout le dépôt soit bien réuni. Lorsque le vin est parfaitement clair, ce qui a lieu au bout de quinze à vingt jours, l'ouvrier enlève avec précaution la bouteille, le col en bas; il coupe le fil de fer : le bouchon s'échappe tout imprégné de ferment, ainsi que d'une petite portion de vin qui est promptement remplacée par du vin clair ou de la liqueur; la bouteille est de nouveau bouchée, ficelée ou goudronnée, puis livrée à la consommation au bout de cinq ou six mois.

On a substitué depuis quelque temps au goudron des feuilles d'étain qui préservent les bouchons et le fil de fer de l'humidité des caves.

MM. Jaunay et Maumené (1) ont apporté dans ces derniers temps différentes modifications à la fabrication des vins de Champagne. Ils avaient

(1) *Indications théoriques et pratiques sur le travail des vins, et en particulier des vins mousseux*, par M. Maumené. 1 volume in-8, avec 100 figures dans le texte, Paris, Victor Masson et fils.

remarqué qu'au moment où l'on introduit la liqueur, qui est une dissolution de sucre pur dans du vin, cette liqueur produit souvent dans le vin une secousse, un dégagement de gaz assez tumultueux pour la rejeter en plus ou moins grande partie au dehors ; ils sont parvenus à porter remède à cet inconvénient en opérant de la manière suivante :

Aussitôt après le dégorgement, la bouteille est vidée sans secousse, et sans le moindre contact avec l'air, dans une sphère garde-mousse, assez grande pour en recevoir à la fois vingt ou trente : en se vidant de vin, elle se remplit de gaz acide carbonique très-pur ; on la prend et l'on y fait tomber une dose voulue de liqueur ; puis on la rapporte sous le garde-mousse, d'où l'on tire le vin sur la liqueur sans aucune agitation, et toujours bien à l'abri du contact de l'air.

Entrons dans les détails :

S (*fig.* 27) est la sphère garde-mousse ; B, la bouteille qui vient d'être dégorgée, est apportée sur le socle *a* dans un cadre *cccc*, où elle est saisie et maintenue fortement par des ressorts *rr* : aussitôt qu'elle est mise en place, on fait tourner le cadre sur le robinet-charnière R, d'un demi-tour en avant, afin d'amener la bouteille à la position verticale B' ; pendant ce demi-tour, le gaz acide carbonique, introduit et comprimé d'avance dans la sphère à la pression même qu'il exerçait dans les bouteilles dont on va faire le dosage, s'est mis en équilibre avec l'intérieur de la bouteille. Par une disposition très-simple que nous indiquerons tout à l'heure, et, dans la position verticale B', le vin n'éprouve aucun obstacle pour couler, par le tube *t*, dans le garde-mousse, car on le maintient, sans aucune variation possible, au moyen de la pression faite d'avance dans le garde-mousse, comme je viens de le dire, au degré que le vin supportait en bouteille. A mesure que le liquide s'écoule, il est remplacé par le gaz de la sphère dont la compression subsiste dans la bouteille : si l'on ouvrait cette dernière, le gaz comprimé s'échapperait avec force, en grande partie, ne laissant à l'intérieur du verre que la quantité nécessaire pour équilibrer la pression atmosphérique. Il y aurait ici deux inconvénients : le premier serait de répandre dans les celliers, ou les caves, une proportion d'acide carbonique assez grande pour incommoder les ouvriers ; le deuxième serait la dépense occasionnée par cette perte d'acide carbonique. Nous les évitons de la manière la plus simple : aussitôt que le vin est écoulé dans le garde-mousse, on fait tomber le cadre en arrière, et, de même que la bouteille, en montant à la position B', est mise, à un moment précis, en équilibre de gaz avec le garde-mousse, de même, en descendant, elle est mise en équilibre de gaz avec un gazomètre ; cette communication ramène le gaz à très-peu près à la pression atmosphérique ; au moment où la bouteille revient en B et où on la dégage, il s'échappe si peu de gaz, qu'il n'en peut résulter ni malaise pour les ouvriers, ni dépense appréciable. On la prend, et, la tenant droite, si on la laisse ouverte, on la porte au tonneau de liqueur et l'on y fait tomber la dose convenable de cette dernière. La liqueur

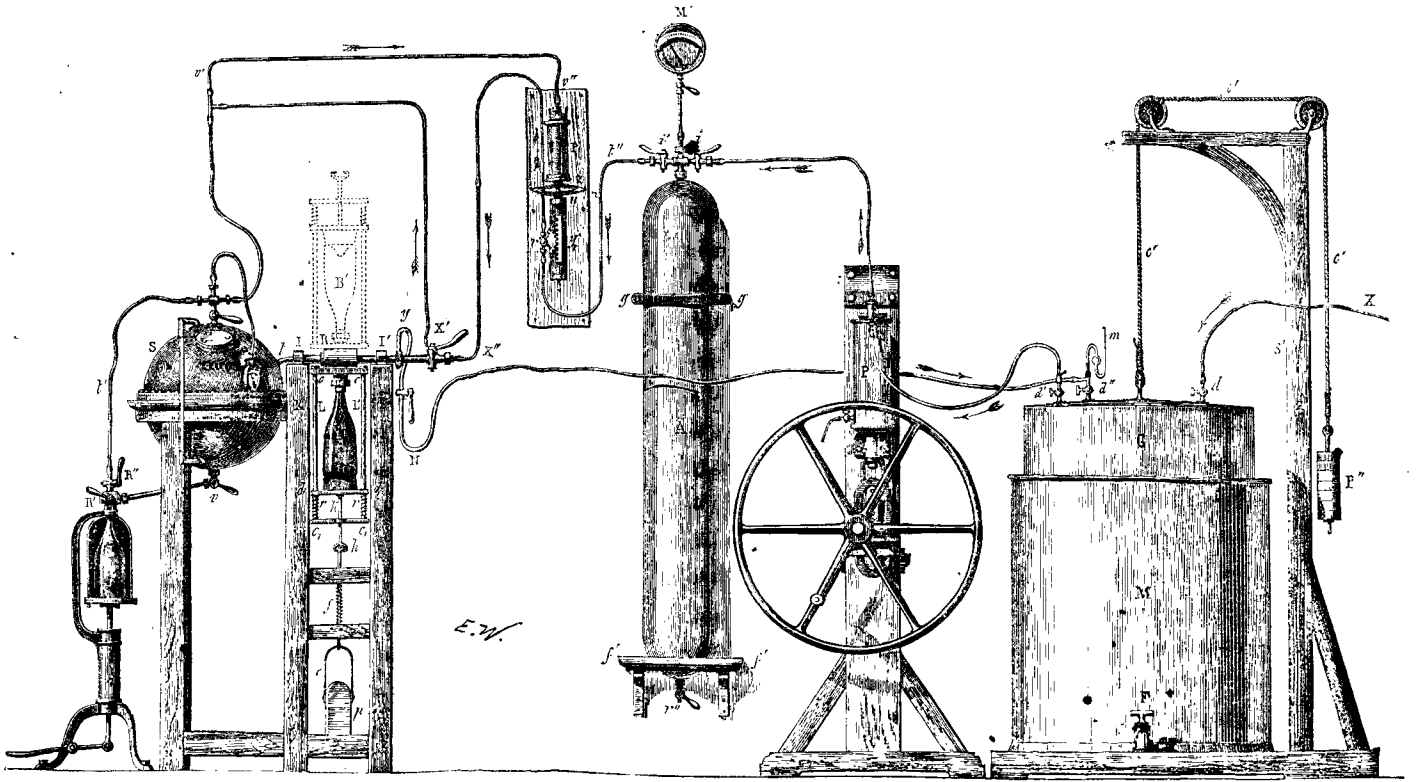


Fig. 27.

fait sortir un peu d'acide carbonique, mais elle n'introduit pas d'air, et l'on opère très-tranquillement, surtout avec les *doseuses* ou pipettes, dont il sera parlé plus loin. On présente alors la bouteille au robinet R′, au bout du tube de cuivre argenté ou même d'argent pur, *v*R′, adapté sous la sphère. On la maintient solidement, au moyen de la pédale *p* ; on ouvre d'abord le robinet R″ du tube *t*′ pour amener le gaz de la sphère dans la bouteille et établir l'équilibre de pression indispensable, et si l'on ouvre alors le robinet R′, *v* lui-même étant ouvert, le vin coule sur la liqueur au milieu du gaz comprimé, par conséquent dans le plus grand calme et sans pouvoir abandonner la moindre trace du gaz resté dissous après le dégorgement. Lorsque la bouteille est remplie, R′ et R″ sont fermés : on enlève, on met un bouchon provisoire et l'on passe au boucheur qui doit mettre le liége d'expédition.

Pour établir dans le garde-mousse la pression même dont le vin est chargé dans les bouteilles avant le dégorgement, MM. Jaunay et Maumené se servent d'un appareil particulier auquel ils ont donné le nom d'*aphromètre* (*fig.* 28).

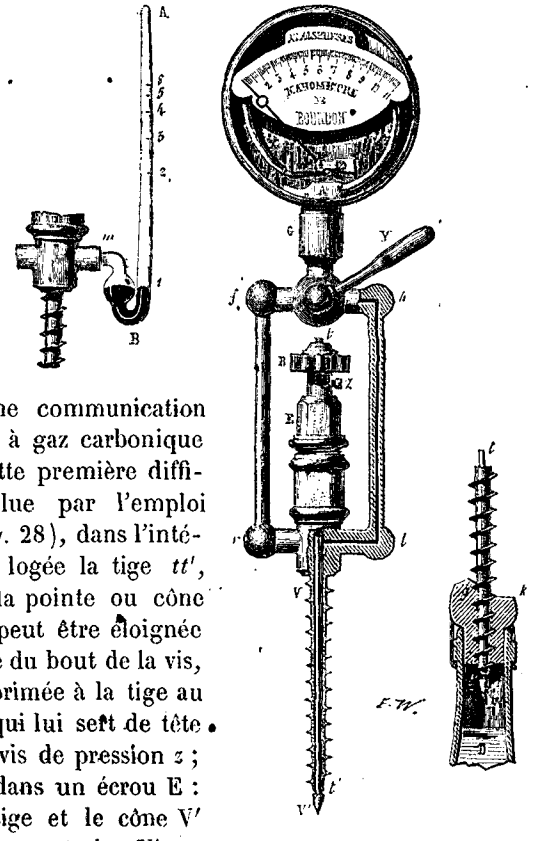


Fig. 28.

Le problème consiste à introduire dans la bouteille de tirage, sans l'ouvrir, un tube disposé de manière à établir une communication libre entre la chambre à gaz carbonique et un manomètre. Cette première difficulté peut être résolue par l'emploi d'une vis creuse V*t*′ (*fig.* 28), dans l'intérieur de laquelle est logée la tige *tt*′, terminée en bas par la pointe ou cône évidé V′. Cette pointe peut être éloignée ou rapprochée à volonté du bout de la vis, suivant la marche imprimée à la tige au moyen d'un bouton B qui lui sert de tête et lui est fixé par une vis de pression *z* ; le bouton entre à vis dans un écrou E : lorsqu'on le visse, la tige et le cône V′ descendent ; dans le cas contraire, V′ remonte et ferme l'extrémité *t*′ de la vis V*t*′.

Prenons maintenant une bouteille D, faisons tomber le fil de fer, conservons les ficelles, et coupons entre elles, avec un couteau, le plus pos-

sible du bouchon pour obtenir un plan bien uni *gk* : nous pourrons piquer le liége et y enfoncer le cône V′ malgré la compression ; *t′* s'engagera de même ; puis, en tournant la vis V*t′*, elle pénétrera dans le bouchon, et bientôt l'extrémité V′ le dépassera, comme la figure le représente, et se trouvera dans la chambre à gaz. Le liége ne sera pas le moins du monde écorché : aucune obstruction de la vis V*t′* n'aura lieu, protégée comme elle l'est par le cône V′ remonté le plus possible. Vissons alors le bouton B ; nous ferons descendre un peu V′, et nous ouvrirons librement l'extrémité *t′* de la vis. Nous mettrons ainsi l'intérieur de cette vis en communication parfaite avec la chambre à gaz. Celui-ci pourra donc y exercer sa pression, et si nous joignons enfin cet intérieur avec un manomètre, nous saurons très-exactement la véritable force du gaz exprimée en atmosphères.

Le manomètre de Bourdon, auquel l'appareil précédent a été adapté, donne d'excellents résultats. La construction de ce manomètre est très-simple. AOX (*fig.* 28) est un tube aplati, roulé sur une de ses parties plates en un cercle presque entier : l'extrémité A, soudée à la boîte-enveloppe, sert de support au reste du tube, qui joue en liberté dans cette boîte ; l'autre extrémité X, hermétiquement close, est liée par une petite lame d'acier *n* à une aiguille mobile autour d'un axe *u*. Le tube étant abandonné à lui-même, l'aiguille est dirigée sur la première division d'un arc de cercle, dont le centre est en *u*. Si, maintenant, on comprime de l'air ou de l'eau dans le tube, l'inégalité de pression sur ses deux faces plates l'oblige à ouvrir son cercle, et éloigne l'extrémité X du point fixe A. Tous les mouvements de X sont rendus très-sensibles par l'aiguille, et l'on voit sans peine ce qui reste à faire pour graduer l'instrument. Il suffit de régler les pressions au moyen d'un manomètre à mercure, et de marquer à chaque atmosphère les positions de l'aiguille sur l'arc de cercle.

Le manomètre Bourdon, précieux par sa simplicité dans toutes les circonstances, devient inestimable pour résoudre le problème dont nous nous occupons. Après l'avoir soigneusement rempli d'eau, on le visse en G sur le cadre *fhlr* ; il communique avec la vis creuse V*t′*, par le tube latéral *hli*, dont on le sépare à volonté par un simple mouvement du robinet Y dont la clef est traversée par deux demi-perforations perpendiculaires, G*t*, *th*. Le reste du cadre est massif.

Aussitôt que la vis V*t′* est passée dans le bouchon jusqu'à la saillie de *t′* et V′ (*fig.* 28), le manomètre peut être soumis à la pression du gaz : il suffit de tourner convenablement le robinet Y, et à l'instant même l'aiguille indique cette pression. Pour être exact, il faut encore tenir compte de la capacité intérieure de la vis V*t′* et de celle du tube *ilh*G. La première est bien faible, puisqu'elle est presque remplie par la tige *tt′* ; cependant elle existe, et produirait une diminution légère de pression, si l'on ne prenait pas le soin de la remplir d'eau comme le manomètre, et comme le tube G*hli*. Ainsi l'instrument tout entier est plein d'eau ; le

gaz acide carbonique de la chambre ne peut plus éprouver qu'un très-léger accroissement de volume : c'est celui que le tube plat du manomètre affecte lui-même en s'ouvrant par la pression; mais cet accroissement est, à très-peu près, compensé par la diminution que lui fait subir l'introduction de V'*t'*.

Tel est l'instrument que MM. Jaunay et Maumené recommandent pour déterminer la pression du gaz acide carbonique dans les bouteilles, et auquel ils ont donné le nom d'*aphromètre*.

Après avoir mesuré au moyen de l'aphromètre la pression intérieure dans les bouteilles, on pratique le dégorgement comme à l'ordinaire, et l'on porte la bouteille dégorgée sous le robinet R' (*fig.* 27). A ce moment, la sphère doit être remplie de gaz sous la pression trouvée dans les bouteilles, et, de plus, il faut pouvoir entretenir cette pression constamment pendant tout le travail.

Ce but peut être atteint comme il suit :

Le gaz acide carbonique, convenablement préparé et purifié, est dirigé dans un gazomètre à eau G (*fig.* 27). Ce gazomètre est formé d'une cloche de zinc ou de cuivre étamé, plongée dans l'eau d'une cuve MF de même métal, et pleine jusqu'à 5 centimètres du bord. Le gazomètre G est soutenu en équilibre par le contre-poids P'', auquel il est uni par la corde *c'c'c* et l'anneau *c''*. La corde passe sur deux poulies fixées sur un support de bois S', dont la base porte aussi la cuve MF. F est un robinet pouvant servir à vider l'eau dans certains cas. La calotte supérieure du gazomètre est percée de trois trous fermés par des robinets *d*, *d'*, *d''* : *d* sert d'introduction au gaz envoyé de l'éprouvette VX; *d'* est une sortie du gaz pour la pompe P'; *d''*, une rentrée du gaz chassé du garde-mousse. Les tubes fixés à ces robinets sont de caoutchouc sur une partie de leur longueur : ceci permet au gazomètre de monter et descendre à volonté dans sa cuve, suivant les entrées ou les sorties du gaz. Celui-ci subit dans le gazomètre une légère pression, dont on a la mesure par les mouvements de l'eau du petit manomètre à air libre *m*.

A mesure de l'accumulation du gaz acide carbonique dans le gazomètre, on doit s'occuper de l'envoyer au garde-mousse et de l'y comprimer. On peut y arriver au moyen de la pompe représentée figure 28. Cette pompe foule aisément l'acide carbonique aux pressions de 12 à 15 atmosphères, dans un condenseur de 150 à 200 litres, et cela suffit pour alimenter le garde-mousse pendant une journée de travail ou à peu près. Deux heures suffisent pour la préparation du gaz et pour remplir le condenseur aux pressions que nous venons d'indiquer.

Le condenseur est un cylindre de cuivre étamé A' (*fig.* 27), contenant un hectolitre et demi ou à peu près, et d'une épaisseur assez grande pour résister à 20 atmosphères (3 à 4 millimètres). On le met debout contre un mur, et on l'y maintient, d'abord par une planche *f'f'* appuyée ou inclinée sur deux consoles, et ensuite par un anneau brisé de fer *gg*, entouré partout d'une petite corde serrée. Le gaz carbonique, foulé par

la pompe, y entre en i : la pression est marquée sur un manomètre de grande dimension M', placé bien en évidence et sous les yeux de l'ouvrier. Enfin, le gaz comprimé se rend au garde-mousse par le robinet i' et le tube $i't''r'$. Au bas de l'instrument est un robinet r'' pour vider l'eau dans le cas d'introduction par inadvertance. On tourne doucement le robinet r'' : l'eau est chassée vivement par la pression, et les choses sont en ordre.

Le tube $i't''r'$ (*fig.* 27) conduit l'acide carbonique du condenseur au garde-mousse.

Le petit appareil dont le robinet r' fait partie, est le régulateur destiné à entretenir une pression constante dans le garde-mousse ; $v'v''$ est un tube en communication perpétuelle avec la sphère ; il amène le gaz dans un cylindre de caoutchouc d'un centimètre d'épaisseur, fermé par deux bases de même substance, dont l'une, fixée à une plaque de bronze supérieure, reste immobile, tandis que l'autre peut descendre et entraîner une plaque de bronze inférieure, par l'allongement du caoutchouc, sous l'influence de la pression. Le cylindre est entouré d'un ressort de fil d'acier de 4 à 5 millimètres de diamètre, à spires contigües, servant à la fois d'enveloppe, pour maintenir le caoutchouc latéralement, et de ressort, pour aider le caoutchouc à revenir sur lui-même, quand la pression diminue. Lorsque le gaz arrive par le tube, la base inférieure du cylindre de caoutchouc descend et pousse la plaque de bronze à laquelle elle est fixée. Cette plaque entraîne la tige z et la crémaillère y', dont le pignon, c'est-à-dire la clef du robinet r', reçoit son mouvement. On voit comment l'appareil fonctionne : à mesure du développement de la pression, la crémaillère descend et ferme peu à peu le robinet r', par lequel arrive le gaz destiné au garde-mousse. On peut donc arrêter l'introduction du gaz aussitôt que la pression est parvenue à un degré déterminé. Lorsque cette pression diminue, le caoutchouc revient sur lui-même par sa propre élasticité, et aussi par celle de la spirale du ressort. La crémaillère remonte et fait rouvrir le robinet jusqu'au rétablissement de la pression au même degré. Ce régulateur produit ses effets avec la plus grande souplesse et ne laisse absolument rien à désirer.

Pour maintenir la plaque de bronze et augmenter l'élasticité de l'appareil, on place un ressort z semblable à ceux des voitures, sous la plaque, de manière à le faire traverser par la tige : u est une pièce fixe traversée par la tige z; cette pièce porte un tube creux et traversé comme la pièce elle-même ; à l'extérieur, ce tube est taraudé : un écrou peut le parcourir dans toute sa longueur.

Un premier coup d'œil jeté sur la figure 27 en montre la disposition générale : on voit la bouteille dégorgée B sur un petit billot a librement placé dans un support de métal dd. Pour la faire entrer dans le cadre cc, rr, il faut abaisser le support dd : on emploie dans ce but la pédale p, qui, sous la pression du pied, fait descendre la tige f attachée à son étrier e, malgré le ressort dont cette tige est entourée. Son sommet

aplati, logé dans une boucle brisée *h*, tire cette boucle et la tige *k* fixée au plateau *dd*, malgré les ressorts *rr*. A ce moment, on engage la bouteille, et, lâchant la pédale, on permet aux ressorts *rr* d'agir avec toute leur puissance, qui est très-grande, pour remonter *dd* et serrer la bouteille contre un disque de caoutchouc au milieu de *cc* ; en même

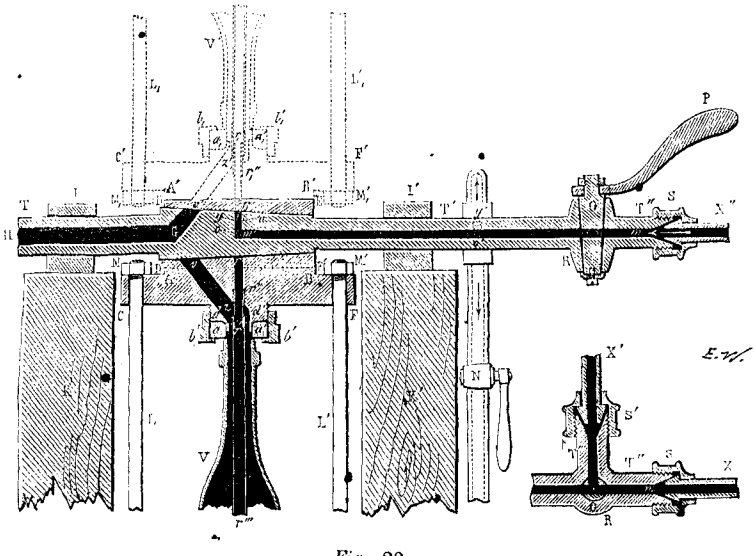


Fig. 29.

temps, le ressort *f* aide à remonter la tige inférieure à sa place. On saisit alors le plateau *cc*, et on l'élève en avant pour le faire tourner sur le boisseau R, qui fait partie de la plaque supérieure *cc* : on amène ainsi le cadre *cccc*, dans la position représentée par les lignes ponctuées, et la bouteille se trouve en B'. Pendant le demi-tour ainsi parcouru, la bouteille s'est mise en équilibre de pression avec la sphère. On le comprendra clairement en jetant les yeux sur les figures 29 et 30, où le robinet R est représenté dans tous ses détails au quart de sa grandeur, dans la figure 29, et en demi-grandeur, figure 30, avec les mêmes lettres dans les deux figures. Le boisseau R est figuré par ABDE : il fait corps avec une plaque CF*cc* (*fig.* 27) et un bout de cylindre taraudé *dd'* : on visse sur ce taraud une virole *bb'* de bronze, destinée à maintenir la rondelle de caoutchouc *aa'*, sur laquelle est pressé le goulot

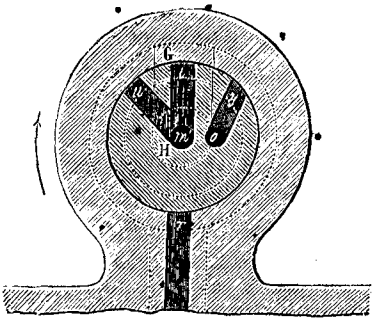


Fig. 30.

de la bouteille V. La masse métallique inférieure du boisseau CDEF est en outre percée de deux tubes : l'un, vertical, *rr'*, reçoit à vis un petit tube d'argent *r''*, au bas duquel on attache un tube flexible *r''r'''*, assez long pour atteindre le fond de la bouteille ; l'autre, *zv*, trois fois plus large, est traversé par le premier entre *d* et *d'* ; il s'incline ensuite d'environ 40° à gauche et va jusqu'à la clef en *v*.

Cette clef du robinet est fixe. Elle est formée d'un long tube TT'T'', et sa partie conique de D en E présente quatre orifices : le premier, *i*, termine le tube *mm'*, servant à l'introduction du gaz acide carbonique ; le second, G, commence le tube GH, qui fait couler le vin dans la sphère : ces deux orifices sont placés tous les deux dans le plan vertical TT' ; les deux autres sont à 45° de ce plan et du centre du robinet *m''* (*fig.* 30). L'un, *u*, donne passage au gaz acide amené par *mm'*, dont *m'* est une branche latérale dirigée en avant du plan moyen des appareils. L'autre, *y*, est l'entrée d'une autre branche latérale, *yo*, d'un deuxième tube *oc*, percé dans la même clef à 3 ou 4 millimètres en arrière de *mm'* : ce tube se termine par une deuxième branche latérale *o'y'* (un peu à droite du point T'), et l'ouverture *y'* correspond à un tube *y'*N coupé par le robinet ordinaire N. Le tube *mm'* présente un robinet OR entre T' et T'' : ce robinet est à trois voies : le tube T'' est lié au tube X'', qui amène directement le gaz du régulateur ou du condenseur ; le tube perpendiculaire T''' est de même adapté au tube X' communiquant avec la sphère.

Ces dispositions, un peu longues à décrire, permettent d'agir en bien moins de temps que nous en mettons à l'indiquer, et de vider convenablement une bouteille dans le garde-mousse. Voici comment les choses se passent. La bouteille, dégorgée, est prise par l'ouvrier *verseur*, qui, d'un coup de pédale, la met en place : dans cette situation, la pression sur le caoutchouc produit une fermeture parfaite ; les tubes *rr'* et *vz* sont fermés par la clef du robinet ; le vin se trouve dans un vase hermétiquement clos. Aussitôt le verseur enlève le cadre pour faire culbuter entièrement la bouteille et lui donner la position V'z'. Or, en exécutant ce demi-tour, le boisseau fait arriver d'abord l'orifice *r* devant *u*, et, sans qu'on l'arrête, le temps du passage n'est pas trop court pour permettre à l'acide carbonique, fortement comprimé dans *mm'u* (le gaz est employé à une pression de 4 à 6 atmosphères), de se lancer dans le tube flexible *r'r''*, et, par conséquent, d'établir en haut de la bouteille la même pression que dans la sphère : en effet, d'une part, le tube *rr'''*, dont l'extrémité est au fond de la bouteille, communique avec le gaz dans la situation où se trouve alors le cadre, c'est-à-dire 45° au-dessous de l'horizon, et de l'autre, le tube *mm'*, qui amène l'acide carbonique, est en communication avec la sphère par le tube T'''X' : ainsi l'équilibre de pression dans la bouteille et dans la sphère peut s'établir, et il ne faut pour cela qu'un instant, à cause du peu d'étendue de la chambre, même après le dégorgement. Cette précaution est d'une importance capitale : si la bouteille n'était pas mise

en pression avant son arrivée dans la position V'z', le gaz s'élancerait de *m'i* dans le tube *rr'*, avec moins de rapidité que celui du tube HG qui est plus large, et ce dernier gaz, obligé de traverser toute la hauteur du vin, lui imprimerait une secousse des plus fâcheuses ; le vin mousserait comme il mousse par l'effet des chocs brusques et perdrait une partie de sa qualité. L'action du tube *m'u* préserve entièrement de ce défaut, et lorsque la bouteille atteint sa position verticale V'z', le vin coule immédiatement dans la sphère, avec la plus parfaite tranquillité, comme s'il ne moussait plus, et semblable d'aspect à de l'eau pure.

Aussitôt que la bouteille est vidée, le verseur pousse le cadre en arrière, et, par l'action d'un petit mécanisme, la bouteille s'arrête à 45° de la verticale, situation dans laquelle une communication est établie entre l'orifice *r* et la branche *yo* du tube latéral *yoo'y'*. Le but de cet arrêt n'est pas difficile à voir : la bouteille, en se vidant de vin, s'emplit de gaz carbonique, à la pression du garde-mousse, en moyenne 5 atmosphères, et si on l'ouvrait dans cet état, les quatre cinquièmes du gaz se répandraient dans l'air atmosphérique et causeraient bientôt des malaises, non pas graves, mais gênants, pour toutes les personnes occupées au travail ; de plus, cette dispersion de gaz occasionnerait une dépense qui, sans être considérable, doit cependant être évitée. Or, nous avons un moyen bien simple d'éviter les deux inconvénients dans l'emploi du tube latéral *yoo'y'*, qui communique avec *y'*N, second tube lié au gazomètre G (*fig.* 27) ; car le gaz comprimé de la bouteille se précipite dans le tube latéral aussitôt que *r* se présente en *y* ; tout ce qui excède la pression atmosphérique passe ainsi dans le gazomètre, et ce qui reste dans la bouteille la remplit juste sans conserver la moindre force d'expansion pour le moment où l'on enlèvera le verre de son cadre. Un léger mouvement du verseur fait alors tomber le cadre entièrement et le ramène en R ; d'un coup de pédale, cet ouvrier dégage la bouteille et la passe au doseur.

Ici se montre un des grands avantages de notre méthode : la bouteille, pleine de gaz carbonique pur, est portée près du récipient à liqueur, ou tonneau de dosage, et l'on y introduit la liqueur dans le calme le plus parfait. Le doseur n'a plus rien qui l'embarrasse : le vin mousseux n'est plus là pour rejeter la liqueur en tout ou en partie, par suite du petillement qu'elle occasionne, et le dosage se fait avec la plus grande régularité. La liqueur tombe dans du gaz carbonique ; elle en déplace un volume égal au sien, et ce gaz, en sortant, ne permet point d'accès à l'air.

Les procédés employés ordinairement pour mesurer les doses de liqueur et les introduire dans les bouteilles, ne sont pas encore très-satisfaisants. MM. Jaunay et Maumené ont proposé de les remplacer par divers moyens, dont l'un, que nous indiquerons ici, est imité de la méthode de Gay-Lussac pour les essais d'argent.

P (*fig.* 31) est une pipette de verre très-épais et très-blanc, contenant de *a* en *b* la dose voulue : par exemple, 20 centilitres. On l'adapte au tube T par une garniture G, vissée en écrou sur le nez du robinet R : cette garniture s'ouvre en deux moitiés sur la charnière *c* et se ferme en G. Pour ajuster la pipette, on l'ouvre, on place la pipette contre le cuir *m*, au fond de la cavité réservée dans le nez du robinet ; le collet de la pipette porte un anneau de caoutchouc *dd* que la garniture G vient presser en se vissant. Le tube T reçoit la liqueur d'un réservoir, et

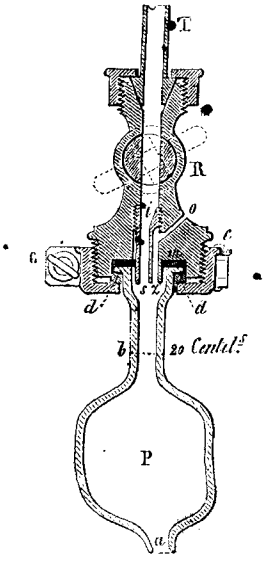


Fig. 31.

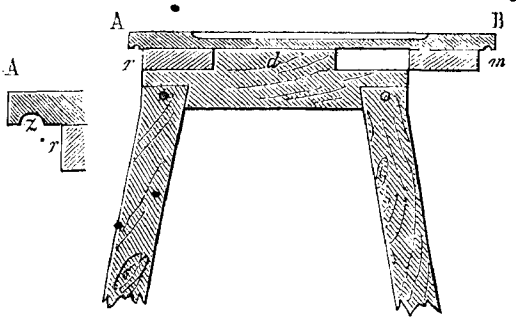


Fig. 32.

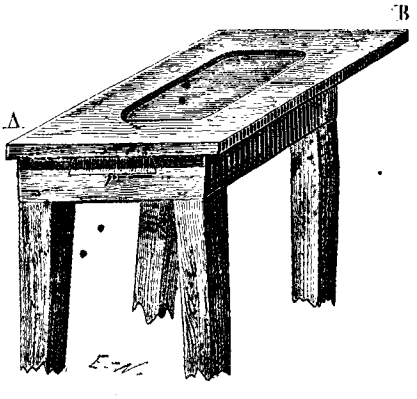


Fig. 33.

le robinet R lui ouvre ou lui ferme le passage. On en remplit la pipette en mettant sous le bec *a* une petite cuiller plate de cuivre étamé, portant à son centre une petite rondelle de caoutchouc : le liquide coule aussitôt qu'on ouvre le robinet, tombe par le petit tube *is*, et l'air s'échappe par le tube *zo*. On ferme le robinet quand la liqueur atteint le trait *b* ; si elle ne le dépasse point, on fait avancer la bouteille au moyen de la coulisse AB (*fig.* 32 et *fig.* 33), et, enlevant la cuiller, on laisse tomber la liqueur qui coule aisément, pendant que l'air rentre en *oz*. Si la pipette est un peu trop pleine, on reçoit l'excès dans un vase placé contre la bouteille sur la même coulisse. On peut lever la bouteille

à la hauteur du bec, ou bien y mettre un entonnoir de verre, de fer-blanc, de cuivre étamé, etc. On peut supprimer la coulisse, etc.

Le dosage se fait beaucoup mieux avec cet instrument que par les moyens ordinaires. L'emploi d'une mesure *immobile* donne une régularité bien rare dans le travail actuel.

La bouteille, contenant sa dose de liqueur, est amenée sous le robinet r' (*fig.* 28), où on la maintient de la manière représentée, ou par une disposition analogue à celle employée sous le cadre *cccc*, ou de toute autre façon; on l'entoure alors d'une cloche ou masque de treillage métallique toujours suspendu au robinet R′, et indéfiniment mobile autour de l'axe vertical du robinet. En même temps l'ouvrier *emplisseur*, qui a commencé par ouvrir le robinet v une fois pour toutes, ouvre d'abord le robinet r'', qui amène le gaz de la sphère et produit l'équilibre de pression nécessaire entre cette sphère et la bouteille; il tourne ensuite le robinet R′, et le vin coule aussitôt avec le calme obtenu pendant le vidage; il descend sur la liqueur, ne s'y mêle point et n'éprouve aucun trouble. La bouteille pleine, on ferme R′, on baisse la pédale, on bouche rapidement avec un bouchon provisoire, et le reste du travail s'achève ensuite comme à l'ordinaire.

La structure du robinet R′ mérite un examen détaillé. *d* (*fig.* 34) représente l'extrémité du tube t'R‴ de la figure 28; le gaz de la sphère est amené par ce tube dans la bouteille et il y pénètre en *c*. Le robinet R′, qui livre passage au vin, doit s'ouvrir aussi près que possible de l'extrémité *b* par laquelle le vin tombe sur les parois de la bouteille. C'est pour obtenir cette condition indispensable que le robinet a reçu la forme compliquée de la figure 34. Le vin coule de la sphère par le tube vR′ (*fig.* 28), et l'extrémité de ce tube près de R′ est marquée de la lettre *a* sur la figure 34.

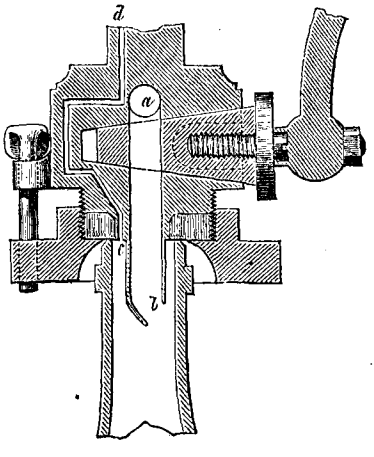


Fig. 34.

La virole creuse, où la bouteille s'engage pour s'appuyer sur l'anneau de caoutchouc *c*, porte six ailes (*fig.* 35), qui ont une destination spéciale : lorsqu'on a serré cette virole au degré convenable autour du caoutchouc, il est nécessaire de la mettre à l'abri du desserrage que produiraient les oscillations du masque dont la bouteille est entourée (*fig.* 28). Ce masque est suspendu à la virole même, et l'ouvrier tireur le fait osciller continuellement, pour le mettre en arrière d'abord et placer la bouteille, puis en avant, quand la bouteille s'emplit de gaz (et pourrait le blesser si la pression et surtout le *porte-à-faux* du verre

en amenaient la rupture). Ces mouvements du masque dévisseraient la virole, et, pour la maintenir, on place une goupille (*fig.* 34) dans une aile fixée au boisseau du robinet et dans une de celles que porte la virole.

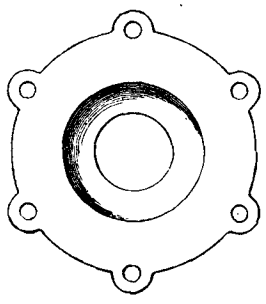


Fig. 35.

On peut voir aisément, par ces détails, combien ce nouveau mode de travail l'emporte sur l'ancien. Nous pouvons le dire en toute confiance : tous les inconvénients de ce dernier sont absolument supprimés; aucun inconvénient nouveau ne s'est révélé pendant une série de travaux déjà longue, et les avantages sont immenses. En effet :

1° Les *trop de vin* sont supprimés ; tout ce que la bouteille contient, après le dégorgement, est utilisé comme vin mousseux et ne cause plus aucune perte.

2° Le transvasement du vin mousseux peut avoir lieu dans des vases quelconques : les bouteilles vidées, on peut tirer le vin en demi-bouteilles, ou même en d'autres vases de grandeur quelconque.

3° Pendant le travail, le vin n'est plus exposé au contact de l'air.

4° La liqueur est introduite dans des conditions qui permettent la plus entière propreté, la régularité la plus parfaite ; toutes circonstances difficiles à obtenir avec le système actuel.

Fabrication des vins de liqueur, ou vins sucrés. — Les vins de liqueur, ou vins sucrés, se préparent en Italie, en Espagne, dans le midi de la France. Les raisins de ces contrées étant très-riches en sucre, il y a toujours une assez forte proportion de ce principe qui échappe à la fermentation, et qui reste en dissolution dans le liquide spiritueux. Plusieurs de ces vins sont des vins cuits, c'est-à-dire que, pour les obtenir, on ajoute au moût, tel qu'il sort du foulage, une certaine quantité du même moût réduit par l'évaporation au quart ou au cinquième de son volume primitif. Chez les Romains, on employait déjà ce moyen pour bonifier les vins trop acerbes et trop pauvres en sucre.

On emploie dans la préparation de ces vins des raisins très-sucrés, dans lesquels le ferment n'est pas en rapport suffisant avec la quantité de sucre ; on ajoute alors au moût une portion de ce même moût concentré par évaporation. Quelquefois, pour obtenir des vins de liqueur, on arrête la fermentation par une addition d'alcool.

C'est ainsi que sont préparés les vins de liqueur d'Espagne, de Portugal, d'Italie et de Tokai, en Hongrie.

MALADIES DES VINS.

Les vins sont sujets à des maladies connues sous les noms d'*inertie*, de *pousse*, de *graisse*, d'*acide*, d'*astringence*, d'*amer* et de *fleur*.

L'*inertie* est l'arrêt de la fermentation du vin. On fait disparaître cette maladie en élevant la température du lieu où s'opère la fermentation.

La *pousse* est une seconde fermentation qui se développe tumultueusement dans le tonneau, et qui a pour effet de faire tourner les vins à l'amer. On porte remède à cette maladie en soutirant le vin dans un tonneau préalablement soufré : le gaz acide sulfureux qui remplit le tonneau, possède la propriété d'arrêter la fermentation.

Lorsque les vins deviennent *graisseux*, on y ajoute une certaine quantité de tannin.

Si les vins contiennent naturellement un excès d'acide tartrique, on peut le faire passer à l'état de bitartrate de potasse, très-peu soluble, par l'addition d'un peu de tartrate de potasse neutre ; mais lorsque les vins tournent à l'acescence, il est difficile de les guérir de cette maladie.

Quand les vins renferment un excès de tannin, ils deviennent *astringents*. On corrige ce défaut au moyen de collages successifs.

Les vins rouges, surtout ceux de Bourgogne, tournent assez souvent à l'*amer* lorsqu'ils vieillissent. Cette maladie disparaît quelquefois par l'addition d'un peu d'alcool, mais plus souvent encore en ajoutant dans le vin devenu amer du vin nouveau de la même qualité. Dans tous les cas, il est nécessaire, après ces additions, de laisser les vins dans un repos complet pendant plusieurs mois.

Les matières azotées contenues dans le vin éprouvent quelquefois une fermentation putride qui transforme le tartrate de potasse en carbonate ; les vins prennent alors une coloration bleue et deviennent alcalins. On remédie à cet inconvénient en ajoutant de l'acide tartrique dans le vin.

Les vins acquièrent parfois un goût particulier, désigné sous le nom de *goût de fût*. Cette saveur est due à une huile essentielle qui se produit quand les vins se recouvrent de moisissures. En ajoutant un litre d'huile d'olive dans chaque pièce de vin, on dissout et l'on amène à la surface l'huile essentielle, qui peut être enlevée alors par décantation.

Enfin, les vins se couvrent quelquefois d'une espèce de champignon blanc très-divisé, qu'on appelle *fleurs*. On pense que cette maladie résulte d'une élévation de température du liquide et qu'on peut en arrêter les effets en refroidissant les vins. Les fleurs se montrent surtout dans les tonneaux ou dans les bouteilles mal bouchées, et sont dues par conséquent à l'action de l'air sur les vins. Du reste, pour se débarrasser des fleurs, il suffit de remplir complétement le tonneau ; les fleurs viennent à la surface, et, au moyen d'un coup de genou donné au fût, on les fait disparaître : elles reparaissent rarement lorsqu'on remplit les conditions d'ouillage et de bondonnage que nous avons recommandées.

Dans les années froides et pluvieuses, où le sucre ne se développe pas dans le raisin en proportion suffisante pour donner aux vins de la qualité, on ajoute au moût, au moment de la fermentation, une certaine quantité de sucre.

Dans la basse Bourgogne, on emploie ordinairement du sucre de

canne; dans les localités voisines des fabriques de glucose, c'est cette matière sucrée qu'on préfère.

M. Balard a étudié, dans ces derniers temps, une de ces altérations à la suite de laquelle on dit que le *vin est tourné*.

Le vin avait éprouvé une altération profonde : il était trouble; la couleur avait été altérée; elle était passée du rouge vif au rouge jaunâtre. Le bouquet avait disparu; la saveur était un peu amère; en un mot, il était tourné.

L'altération que ce vin avait subie, paraissait due à un ferment spécial organisé, analogue au ferment lactique, sinon identique avec lui.

Le ferment spécial, qui n'a pas seulement été observé dans le vin primitivement soumis à l'examen de M. Balard, mais dans beaucoup d'autres qui avaient subi la même altération, se présente sous la forme de petits filaments droits, d'une longueur égale environ au diamètre d'un grain de levûre; leur diamètre propre est environ dix fois plus petit. Quand ils sont en masse et suspendus dans un liquide exposé au soleil, ils se distinguent, par leur apparence nacrée, des globules de levûre ordinaire qui, dans les mêmes circonstances, présentent un aspect terne.

Quelle est la nature spéciale de ce ferment? Est-ce réellement celui qui, d'après M. Pasteur, coïncide avec toutes les fermentations lactiques? Pour essayer de le savoir, on a exécuté, d'une part, quelques expériences avec ce ferment lui-même, et l'on a, d'autre part, examiné analytiquement les vins altérés.

Une petite quantité de ces filaments, recueillis sur un filtre et mis avec de l'eau de levûre, du sucre et de la craie, a manifesté au bout de deux jours les phénomènes d'une fermentation lactique qui est du reste passée rapidement à l'état de fermentation butyrique. On a pu, dans cette circonstance, vérifier l'exactitude des observations de M. Pasteur sur la coïncidence qui existe entre l'apparition des vibrions qu'il a décrits et la production de l'acide butyrique. Dès qu'on a aperçu quelques individus de cette espèce de vibrions se mouvant dans le champ du microscope, la présence de l'acide butyrique est devenue manifeste. Ces êtres, par la rapidité avec laquelle ils meurent sur les bords de la goutte où l'oxygène est abondant et vivent au centre même où l'atmosphère réductrice se maintient quelque temps, montrent bien que les conditions de leur existence sont inverses de celles de beaucoup d'autres espèces d'infusoires.

Dans une autre expérience où le ferment a été mis avec du sucre et de la craie, mais sans eau de levûre, la fermentation est restée presque exclusivement lactique, et ce dernier acide a pu être sans difficulté manifesté dans le produit.

On a exécuté sur le vin altéré quelques expériences qui ont pu, fort heureusement, devenir comparatives et être faites aussi avec du vin de la même nature, mais non altéré. Une cuvée de ce vin avait été transvasée en partie dans des futailles de 350 litres et en partie dans un grand

tonneau (foudre) de 15 000 litres de capacité. Or, le premier vin s'était conservé sans altération, tandis que le second était tout à fait tourné, circonstance qui permet d'attribuer à la température, maintenue longtemps élevée dans le vin enfermé dans des tonneaux d'un grand volume, une influence sur l'altération. L'examen comparatif de ces deux vins pouvait donc éclairer sur les résultats de la fermentation anormale subie par celui qui avait été altéré.

Indépendamment de la différence des propriétés physiques sur lesquelles nous ne reviendrons pas, l'analyse chimique a permis d'en constater d'autres non moins saillantes : ainsi, tandis que le vin non altéré ne contenait pas d'acide acétique, semblable ainsi aux vins ordinaires qui n'en renferment jamais, celui des grandes futailles bien remplies d'où se dégageait encore de l'acide carbonique, et qui ne pouvait dès lors être suspecté d'avoir éprouvé les phénomènes de l'acétification ordinaire, en contenait des quantités sensibles, environ $1^{gr},5$ par litre.

Il restait dans les deux vins du glucose dont on a essayé de déterminer les proportions en dosant le cuivre du précipité formé par l'ébullition de ces vins avec la liqueur tartro-cuivrique. Dix centimètres cubes de vin non altéré ont fourni $0^{gr},007$ de cuivre; ce qui correspond, en attribuant au glucose la totalité de la réduction exercée par le vin, à $5^{gr},8$ de ce corps par litre. Dix centimètres cubes de vin altéré n'ont réduit que $0^{gr},004$ de cuivre, ce qui indique seulement $3^{gr},3$ de glucose par litre.

La richesse de ces deux vins en alcool était sensiblement la même : ils contenaient, le premier $10^{gr},9$, et le second $10^{gr},7$ d'alcool pour 100 ; ce qui, par suite de l'incertitude qui accompagne toujours ces sortes d'appréciations, équivaut à l'égalité de titre alcoolique.

On a recherché aussi dans le vin altéré la présence de l'acide lactique, et l'on est parvenu à l'extraire et à le caractériser par la forme cristalline de son sel de zinc. L'emploi des mêmes procédés en ayant aussi montré l'existence dans le vin non altéré, on ne pouvait savoir si la fermentation spéciale éprouvée par le vin altéré était une fermentation lactique que par des dosages comparatifs, dont l'étude plus délicate reste à faire. On a retiré aussi de l'acide lactique de plusieurs vins du Midi des années précédentes qui n'avaient jamais été réputés altérés. On en a retiré aussi, quoique en quantités beaucoup plus faibles, du vin de Mâcon.

Il semblerait, d'après ces premiers essais, que la présence de l'acide lactique dans les vins serait fréquente et peut-être normale, circonstance qui a lieu d'étonner, quand on se rappelle comment les expériences de M. Pasteur ont parfaitement établi, contrairement à l'opinion reçue, qu'il ne s'en produit pas de traces dans la fermentation alcoolique opérée avec la levûre et le sucre. C'est ce qui a été du reste vérifié par une recherche directe, et, d'après le désir de M. Pasteur lui-même, sur le résultat alcoolique d'une fermentation de ce genre qui lui restait de ses anciens essais ; il n'en a pas été trouvé la plus petite proportion. Dans

le cas où des expériences ultérieures confirmeraient la présence constante de l'acide lactique dans les vins, il resterait à déterminer s'il est le résultat de la fermentation alcoolique du liquide spécial qui les fournit, ou bien s'il ne préexisterait pas dans le moût lui-même.

On sait que les fermentations lactiques éprouvent le plus souvent des déviations dans leurs allures, et qu'en devenant butyriques, elles dégagent de l'hydrogène. On a essayé de constater ce caractère dans le vin examiné; mais le mouvement de fermentation que la chaleur de l'étuve a manifesté dans le vin altéré, n'a dégagé que de l'acide carbonique; il n'était probablement qu'une recrudescence de la fermentation alcoolique ordinaire. Du vin non altéré qui l'a subie, n'a produit aussi que des globules de levûre sans indice de ferment spécial. Du reste, l'acide acétique, extrait par la distillation du vin altéré, ne contenait pas d'acide butyrique.

Il est permis de supposer que l'espèce d'altération qui vient d'être signalée, n'est pas nouvelle, et c'est peut-être à elle qu'il faut attribuer l'acidité qui, pendant l'été, se manifeste spontanément dans certains vins sans que l'accès de l'air semble en avoir été la cause.

COMPOSITION DES VINS.

On peut dire qu'en moyenne, le vin est un liquide composé en poids de 8 à 10 parties d'alcool, de 85 à 90 parties d'eau, de 2 à 5 parties d'un résidu formé de matière colorante et extractive, de tartre et autres sels à base d'alumine, de chaux, etc.; de ferment, et quelquefois de sucre qui n'a pas été détruit par la fermentation.

L'alcool est le principe essentiel du vin; sa proportion varie, en général, de 5 à 17 centièmes en volumes, suivant le climat, le sol, la culture, et surtout la température au moment de la maturité du raisin.

Les vins du Midi sont plus spiritueux que ceux du Nord, et dans la même localité ils diffèrent d'une année à l'autre.

Nous donnons un tableau tiré principalement des analyses de Gay-Lussac, et qui représente la quantité d'alcool en volumes contenue dans les principaux vins.

Tableau de la quantité d'alcool contenue dans quelques vins et boissons spiritueuses.

Vins.	Alcool p. 100.	Vins.	Alcool p. 100.
Bagnols	17,0	Madère très-vieux	16,0
Grenache	16,0	Chypre	15,1
Jurançon blanc	15,2	Vins de *poids* du Midi	3,0
Jurançon rouge	13,7	Vins communs du Midi	9,8
Saint-Georges	15,0	Vauvert	13,3
Malaga	15,1	Frontignan	11,8

Vins.	Alcool p. 100.	Vins.	Alcool p. 100.
Ermitage rouge	11,3	Vins du Cher	8,7
Côte-Rôtie	11,3	Angers (coteaux)	12,9
Sauternes blanc	15,0	Saumur	9,9
Bomme blanc	12,2	Vins de l'Ouest	10,0
Saint-Pierre-du-Mont	11,5	Vins blancs de la Vendée	8,8
Barzac blanc, 1er cru	14,7	Wachenheim (Rhin)	11,9
Barzac blanc, 2e cru	12,6	Forst	11,5
Barzac blanc, 3e cru	12,1	Scherwiller (Bas-Rhin)	11,0
Poudensac blanc, 1er cru	13,7	Westhoffen	10,0
Poudensac blanc, 2e cru	13,0	Molsheim	9,2
Poudensac blanc, 3e cru	12,1	Rosheim	8,6
Château-Laffitte	8,7	Barr	6,9
Château-Margaux	8,7	Ergersheim	6,0
Château-Latour	9,7	Châtillon, près de Paris	7,5
Château-Haut-Brion	9,0	Verrières, à quatre lieues de Paris	6,2
Château-Destournel	9,0	Vin au détail à Paris	8,8
Branne-Mouton	9,0	Vin de la Société œnophile	9,3
Léoville	9,1	Id. en bouteilles	10,5
Grand-Larose-Kirwan	9,8	Vins des lies pressées, Paris	7,6
Cantenac	9,2	Cidre le plus spiritueux	9,1
Giscours	9,1	Cidre le moins spiritueux	4,8
Lalagune	9,3	Poiré	6,7
Therme-Cantenac	9,1	Ale de Burton	8,2
Tronquoy-Lalande	9,9	Ale d'Edimbourg	5,7
Saint-Estèphe	9,7	Porter de Londres	3,9
Phelan	9,2	Bière vieille de Strasbourg	3,9
Tokai	9,1	Bière nouvelle	3,0
Bons vins de Bourgogne (Volnay)	11,0	Bière rouge de Lille	2,9
Champagne	11,6	Bière blanche de Lille	2,9
Mâcon	10,0	Bière de Paris	1,9

ANALYSE DES VINS.

Personne n'ignore que les vins sont malheureusement soumis à des falsifications fréquentes. On déguise souvent leur verdeur en saturant le bitartrate de potasse qu'ils contiennent, par les carbonates de chaux, de soude ou de potasse.

Autrefois on les adoucissait, dit-on, avec de la litharge; cette falsification dangereuse se constatait avec facilité en brûlant le vin avec du nitre et en reprenant le résidu par l'acide azotique, qui dissolvait l'oxyde de plomb.

Le sous-acétate de plomb peut, dans quelques cas assez rares, servir à déceler des colorations artificielles. Un vin naturel précipite par ce réactif en gris verdâtre; quand le vin est coloré par du bois de Campêche, il précipite en bleuâtre, et en bleu indigo quand il a été coloré par du bois de Brésil.

Il est souvent utile de soumettre un vin à l'analyse. Il faut, dans ce cas, déterminer non-seulement la qualité du vin, mais encore sa richesse alcoolique.

La première question ne peut se résoudre que par la dégustation, la seconde est au contraire toute chimique.

On ne peut déterminer la richesse alcoolique d'un vin en prenant sa densité, puisque le vin est un mélange d'eau et d'alcool qui tient en dissolution différentes substances solubles. Il faut nécessairement extraire l'alcool par distillation. On introduit dans un petit appareil distillatoire de cuivre (*fig.* 36), ou simplement dans une cornue de verre, un volume bien connu de vin, soit 90 centimètres cubes. On adapte à la

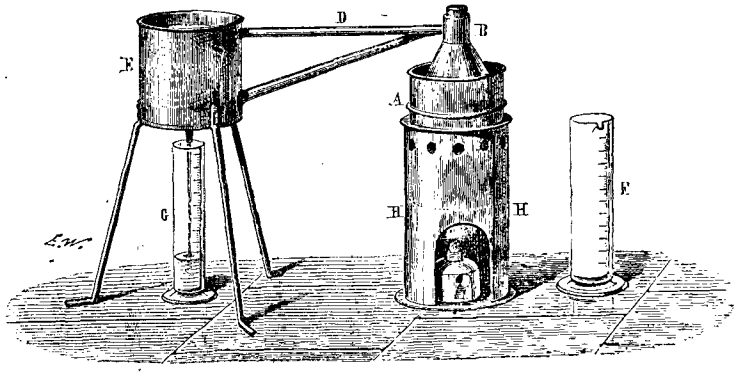


Fig. 36.

cornue un tube réfrigérant ou un ballon qu'on a soin de tenir plongé dans de l'eau froide; on soumet le liquide à une chaleur ménagée, et lorsqu'on juge que la liqueur distillée est égale au tiers à peu près du volume du vin soumis à l'expérience, on arrête la distillation; on ajoute à l'alcool une quantité d'eau telle que le mélange occupe exactement le même volume que le vin, c'est-à-dire 90 centimètres cubes.

Parmi les appareils distillatoires qui ont été imaginés pour ces essais, nous croyons devoir mentionner spécialement le petit alambic (*fig.* 36) qui a été imaginé par Descroizilles, et que Gay-Lussac et plus récemment MM. Duval et Salleron ont perfectionné.

Cet appareil se compose d'une petite cucurbite de cuivre A, surmontée d'un petit chapiteau B portant à sa partie supérieure et latérale une ouverture qui est en communication avec l'extrémité d'un tube D, contourné en spirale et placé dans un réfrigérant de cuivre E.

A cet alambic sont jointes deux cloches à pied graduées. La plus grande, F, porte 300 divisions qui représentent 150 millimètres. La seconde, G, est également divisée en millimètres et porte 180 divisions, dont 100 représentent 50 millimètres.

Lorsqu'on veut se servir de cet alambic, on commence par verser du

vin dans la grande éprouvette jusqu'à la division 300. On l'introduit dans l'alambic, puis on adapte à celui-ci le réfrigérant, et l'on place l'alambic dans un cylindre ou manchon de tôle HH échancré, faisant l'office de fourneau : le tout est chauffé par une lampe à esprit-de-vin.

On place la petite éprouvette au-dessous du réfrigérant pour recueillir le produit alcoolique. On a soin, pendant la distillation, de tenir de l'eau froide dans le réfrigérant et d'humecter continuellement la toile dont on entoure le tuyau du chapiteau. On arrête la distillation lorsqu'on a recueilli dans l'éprouvette précisément le tiers du vin employé, c'est-à dire lorsque le liquide s'élève à la division 100. On détermine alors la richesse alcoolique de ce produit au moyen de l'alcoomètre centésimal de Gay-Lussac, et en divisant par 3 le nombre qui la représente, on a celle du vin employé.

L'alcoomètre centésimal (*fig.* 37), qui sert à mesurer le degré de concentration de l'alcool, ayant été gradué à 15°, c'est à cette température que le vin et le liquide distillé, mêlé avec de l'eau, doivent être mesurés ; sinon, il faudrait tenir compte de la température et chercher dans les tables quelles sont les corrections à effectuer. L'alcoomètre, plongé dans le liquide, fait connaître directement la richesse alcoolique du vin en expression de volumes. S'il marque, par exemple, 10°, cela veut dire qu'il y a dans 100 litres de vin essayé 10 litres d'alcool absolu. Lorsque les vins ou les autres liquides spiritueux que l'on soumet à la distillation sont très-pauvres en alcool, il vaut mieux ne pas étendre d'eau le produit de leur distillation et en prendre immédiatement le degré alcoométrique. Ainsi, en supposant, comme dans l'exemple précédent, qu'on ait opéré sur 90 centimètres cubes de vin et retiré par la distillation 30 centimètres cubes de liquide ; si ce liquide marque 24° à l'alcoomètre, c'est que le vin contient $\frac{24}{3} = 8$ pour 100 de son volume d'alcool absolu ; car il est évident que le nombre 24 est trois fois trop fort, le volume du liquide distillé étant trois fois moins grand que celui du vin.

Fig. 37.

L'opération qui consiste à déterminer la richesse alcoolique d'un vin, telle que nous venons de l'indiquer, n'exige pas plus de vingt-cinq à trente minutes : elle comporte un degré d'exactitude suffisant. Lorsqu'un liquide est riche en alcool, il faut en enlever plus d'un tiers par la distillation pour être certain qu'il ne restera pas d'alcool dans le résidu. On peut, lorsque ce cas se présente, étendre le liquide à essayer d'une quantité connue d'eau dont on tient compte.

Quand une liqueur alcoolique n'est mêlée ni avec du sucre ni avec aucune autre matière qui en altère le degré alcoométrique, il suffit d'y plonger l'alcoomètre centésimal pour connaître combien elle renferme d'alcool ; mais quand une liqueur laisse un résidu par l'évaporation, la

mesure de son degré alcoométrique, déterminée directement, est toujours fautive. Il faut alors de toute nécessité soumettre une telle liqueur à la distillation ou recourir à un autre mode d'essai.

On emploie depuis quelque temps, pour analyser les vins, un instrument appelé *ébullioscope*, qui indique en quelques minutes les quantités d'alcool contenues dans un vin ou dans tout autre liquide spiritueux.

L'ébullioscope est fondé sur ce fait, que la température de l'ébullition d'un liquide spiritueux n'est que peu changée par une quantité de matière soluble qui altère assez la densité de ce liquide pour que les aréomètres ne puissent plus servir directement à en faire connaître la richesse.

Cet instrument n'est autre chose qu'un thermomètre à mercure, dont les divisions diminuent de longueur, depuis la température de 100° jusqu'à celle de 85°.

Pour tracer l'échelle, on prépare des mélanges d'eau et d'alcool dans le rapport de 95 à 5, de 90 à 10, et ainsi de suite jusqu'au rapport de 40 à 60. On marque 0 sur l'échelle pour le point correspondant à l'ébullition de l'eau pure, 5 pour le point correspondant au mélange contenant 5 parties d'alcool, et ainsi successivement.

Comme l'ébullition varie avec la pression, on doit régler l'instrument avant de faire l'expérience. Aussi l'échelle de l'appareil est mobile, et disposée, par le moyen d'une vis de rappel, de manière que le zéro corresponde à l'extrémité de la colonne de mercure pour l'ébullition de l'eau sous la pression atmosphérique, au moment de l'expérience : on se dispense ainsi des tables de correction.

Quand le vin entre en ébullition, le thermomètre reste stationnaire pendant environ une minute; c'est à cet instant qu'il faut lire le degré thermométrique : si le thermomètre marque 12°, c'est qu'il y a 12 pour 100 d'alcool absolu dans le vin soumis à l'essai.

On trouve depuis quelque temps, dans le commerce, deux espèces d'ébullioscopes : l'ébullioscope à cadran de M. Brossard-Vidal, et celui à tige droite de M. Conaty. M. Lerebours a apporté dans la confection de ce dernier instrument des perfectionnements qui en ont rendu l'usage très-commode, sans nuire à l'exactitude des résultats.

L'ébullioscope à cadran de M. Brossard-Vidal est disposé de la manière suivante. Après avoir mis du vin dans la petite chaudière cylindrique V (*fig.* 38) jusqu'au niveau *n* (qui peut varier de quelques millimètres), on introduit au milieu du vin un gros thermomètre T plein de mercure jusqu'en *a* et ouvert en *x*; on place ensuite sur les bords de la chaudière un cercle divisé CD, qui est maintenu par la vis de pression *z*. Au centre du cercle est une aiguille toute semblable à celle des baromètres à cadran ; elle est fixée sur un axe qui traverse le cercle, et porte, en arrière, une poulie à double gorge, dans laquelle passe un fil aux deux extrémités duquel sont deux poids : l'un, de verre, plein de mercure, flotte à la surface du même métal dans le thermomètre *a*; l'autre, de fer, *f*, tombe librement à l'extérieur.

On voit comment fonctionne cet appareil : le vin, dont la température d'ébullition varie suivant la proportion d'alcool qu'il renferme, produit une plus ou moins grande dilatation du mercure contenu dans le thermomètre, et fait marcher l'aiguille d'une quantité correspondante.

L'ébullioscope de M. Conaty consiste en une petite chaudière de cuivre rouge C (*fig.* 39), de 50 à 60 centimètres cubes de capacité, portée au centre du couvercle d'un petit fourneau de tôle T : on emplit presque entièrement la chaudière avec le vin à essayer, puis on le chauffe au moyen de la lampe à alcool qu'on allume après avoir couvert le vin d'une plaque ronde *p*, au milieu de laquelle est fixé un thermomètre d'une graduation spéciale. Au lieu des degrés ordinaires, on a marqué

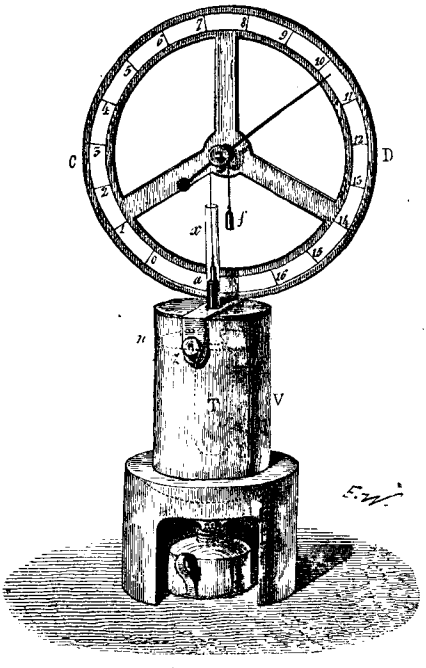


Fig. 38.

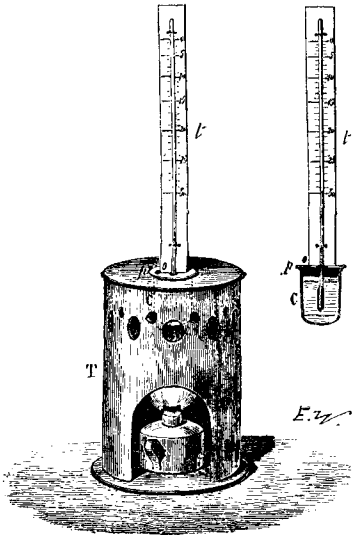


Fig. 39.

d'avance sur la plaque de cet instrument les hauteurs auxquelles parvient le mercure, suivant la richesse du vin. Par exemple, un vin qui ne contiendrait que 5 centièmes de son volume d'alcool, ferait monter le mercure au cinquième trait ; s'il renferme 12 centièmes d'alcool, il fait monter le mercure jusqu'au douzième trait seulement, et ainsi de suite. Il faut observer attentivement le degré marqué dès le commencement de l'ébullition, parce qu'au bout de quelques instants, le vin renferme moins d'alcool et indique une moindre force. Les vapeurs s'échappent par une ouverture *o* derrière le thermomètre.

Des expériences comparatives, faites par plusieurs chimistes, ont démontré que les modes d'analyse que nous venons d'indiquer, donnent des nombres qui se confondent pour ainsi dire.

En 1830, M. Tabarié avait fait connaître un instrument qu'il appelait *œnomètre*, destiné à déterminer la quantité d'alcool contenue dans le vin et dans tout autre liquide spiritueux.

M. Tabarié soumettait le vin à l'ébullition dans un vase découvert, et laissait perdre l'alcool dans l'atmosphère. Il en appréciait la quantité par la différence de densité entre le vin et le résidu de la distillation, après avoir remplacé exactement par de l'eau le volume du liquide évaporé.

Le procédé de M. Tabarié, par son extrême simplicité, mériterait un examen nouveau et approfondi; car, s'il donnait des résultats suffisamment exacts, il serait préférable, sous certains rapports, aux procédés que nous avons indiqués précédemment.

USAGES DES RÉSIDUS DE LA FABRICATION DU VIN ET DE LA VIGNE. — Les feuilles provenant des vignes servent à la nourriture des bestiaux, particulièrement à celle des chèvres. Les sarments s'emploient comme combustibles; ils donnent des cendres très-riches en sels de potasse, et que l'on répand sur le sol afin de lui rendre les bases alcalines qui lui ont été enlevées par les végétaux.

Les *lies*, ou dépôts qui se forment dans les diverses phases de la vinification, peuvent être traitées par l'eau bouillante qui leur enlève du bitartrate de potasse, ou bien être soumises à l'incinération afin d'en obtenir du carbonate de potasse, dit *cendres gravelées*. Le résidu de la lixiviation est employé comme engrais.

Quant aux lies qui se déposent à la suite des collages, elles servent directement d'engrais.

Les marcs, soumis à la distillation, donnent de l'alcool, et sont, dans certaines localités, distribués ensuite aux animaux, surtout aux moutons.

Dans le Midi, on les fait servir à la préparation du verdet (acétate de cuivre).

SOUFRAGE DES VINS.

Le *soufrage* ou *mutage* est une opération qui se pratique en grand pour la conservation des liquides sucrés ou vineux, tels que le vin, le moût de raisin, les sucs de pommes, de poires, de coings. Elle consiste à les imprégner de gaz acide sulfureux qu'on obtient par la combustion de *mèches soufrées*. Celles-ci ne sont autre chose que des bandes de grosse toile ou de coton, que l'on plonge à plusieurs reprises dans du soufre fondu, auquel on ajoute, dans certains pays, des poudres aromatiques.

La manière ordinaire de procéder au mutage consiste à faire brûler dans des barriques trois ou quatre mèches soufrées, à y introduire le moût dans la proportion du tiers de la capacité des tonneaux, à les boucher et à les tenir agités pendant une heure et demie à deux heures; à retirer, à l'aide d'un soufflet, l'air vicié des barriques, à y introduire de l'air frais, à y faire brûler trois ou quatre mèches nouvelles, à boucher

et renouveler l'agitation comme auparavant. On répète cette opération plus ou moins de fois, selon le degré de soufrage que l'on veut donner au vin. On consomme ordinairement 35 mèches soufrées, et quelquefois 70, par chaque barrique de 3 hectolitres et demi.

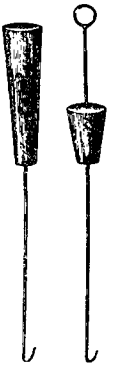


Fig. 40.

Les mèches s'accrochent à une tige de fer (*fig.* 40) passée au centre d'un bouchon de bois assez large pour remplir la bondonnière. C'est là ce qu'on appelle un *méchoir*. Comme les débris des mèches tombent dans le tonneau, il y aurait avantage à adopter le méchoir imaginé par M. Maumené (*fig.* 41). C'est un dé de terre C, percé de trous *a*, suspendu à la bonde B par trois fils de fer attachés sous la bague du dé et sous le fond *m*. On fait tomber le morceau de mèche *b* dans l'intérieur du dé ; on y met le feu et l'on descend l'instrument dans le tonneau : le soufre brûle ; l'acide sulfureux passe par les trous, et les débris de la toile restent dans le dé.

Le soufre, pour brûler, absorbe l'oxygène de l'air du tonneau, et se change en gaz acide sulfureux, qui est en grande partie retenu par les surfaces humides du bois ; ce gaz se dissout ensuite dans le liquide, lui enlève tout l'oxygène

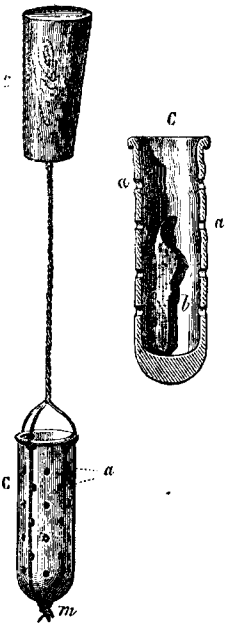


Fig. 41.

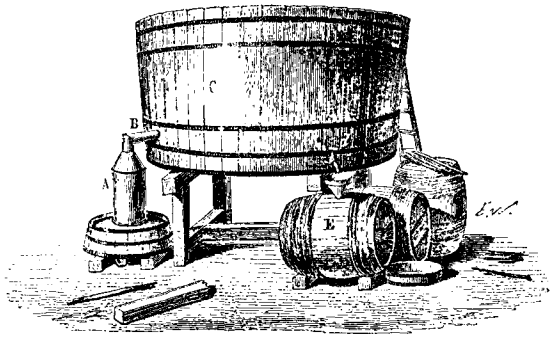


Fig. 42.

qu'il avait pris à l'air, et empêche par sa présence l'acétification de l'alcool. On doit donc toujours trouver de l'acide sulfurique dans les liquides qui ont subi l'opération du soufrage.

Lorsqu'on la pratique en grand, on fait brûler le soufre dans le petit fourneau de tôle A (*fig.* 42), imaginé par l'abbé Rozier. Le gaz sulfureux passe par le tuyau B pour se rendre dans la cuve C, où arrive

incessamment le moût ou le vin ; celui-ci tombe par le robinet *d* dans des pièces E, qu'on a soin de soufrer d'avance.

A Marseillan (Hérault), en Espagne, on soufre fortement, au moyen de l'appareil précédent, du moût collé de raisins blancs. Ce liquide, qu'on appelle *muet*, se conserve plusieurs années sans fermenter : il a une saveur douceâtre, une forte odeur de soufre. On l'ajoute aux vins que l'on veut garantir de l'acescence ; on en met deux ou trois bouteilles par tonneau.

La pratique du soufrage des vins était déjà connue du temps de Caton, qui employait les mèches soufrées, ainsi qu'il vient d'être dit (1).

PIQUETTE.

La piquette se prépare en introduisant du marc de raisin dans des tonneaux que l'on achève de remplir avec de l'eau. Cette boisson peut être consommée huit ou dix jours après sa fabrication ; chaque litre de piquette, soutiré par la cannelle, est immédiatement remplacé par un même volume d'eau. Il en résulte que la piquette s'affaiblit de jour en jour en acquérant de l'acescence et finit par ne plus être potable.

CIDRE ET POIRÉ.

Ces boissons proviennent des sucs de pommes ou de poires fermentés.

On produit annuellement dans les départements des anciennes provinces de Normandie et de Picardie 4 millions d'hectolitres de cidre de pommes et 867 000 hectolitres de poiré. (M. PAYEN.)

Les pommes destinées à la préparation du cidre peuvent être classées en trois groupes : les pommes à cidre précoces, qui mûrissent au commencement d'août en Normandie ; les pommes à cidre de deuxième saison, qui mûrissent vers la fin de septembre ; enfin, les pommes de la troisième saison, qui mûrissent à la fin d'octobre.

Les meilleures pommes à cidre sont amères et désagréables. On les récolte en octobre et en novembre ; elles ne sont employées dans la préparation du cidre qu'après un mois de récolte : ce temps paraît nécessaire pour achever la maturation des pommes ; car, pour faire de bon cidre, il faut employer les pommes bien mûres.

On ne doit pas attendre cependant que les pommes blettissent, car leur composition change, et elles perdent beaucoup de matière sucrée. Ce fait ressort clairement du tableau suivant, où se trouve indiquée la composition des pommes vertes, des pommes mûres et des pommes blettes :

(1) Les détails que nous venons de donner, sont extraits presque textuellement du traité de chimie industrielle publié par M. Girardin. Nous faisons des emprunts bien fréquents à cet excellent ouvrage, que nous ne saurions trop recommander à tous les industriels qui veulent perfectionner leur fabrication. (*Leçons élémentaires de chimie appliquée aux arts*, 4e édition, 2 vol. in-8°. Paris, Victor Masson et fils.)

	POMMES.		
	Vertes.	Mûres.	Blettes.
Eau	85,50	83,20	63,55
Matière sucrée	4,90	11,00	7,95
Tissu végétal	5,00	3,00	2,06
Gomme	4,01	2,11	2,00
Albumine	0,10	0,50	0,60
Acides malique, pectique, gallique, tannique; chaux; malates alcalins; huiles grasses et volatiles; chlorophylle et matières azotées insolubles	0,49	0,19	»
	100,00	100,00	76,10

Les pommes, placées dans une auge de pierre, sont écrasées et réduites ainsi en une espèce de pâte, au moyen de cylindres cannelés ou d'une roue de bois.

L'écrasement des pommes pour en obtenir le jus, opération connue sous le nom de *pilage*, est pratiqué presque partout dans une auge circulaire de 18 à 20 mètres de tour, de granit, de bois ou de pierre de taille (*fig.* 43), ayant une profondeur de 32 centimètres, à bords évasés, et dans laquelle tourne une meule verticale de granit, de bois ou de

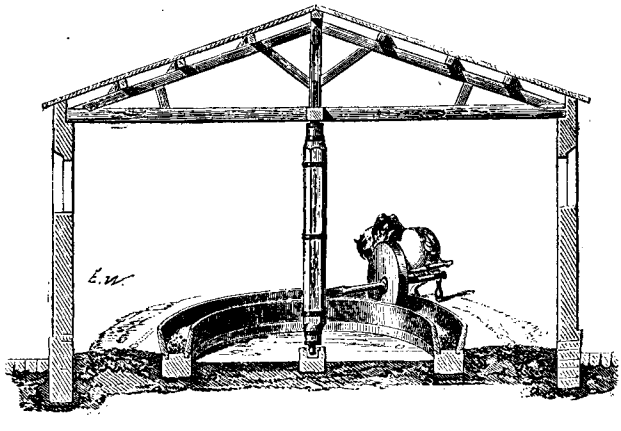


Fig. 43.

pierre calcaire dure, de $1^{m},62$ de diamètre sur 16 centimètres d'épaisseur. Cette meule est mise en mouvement par un cheval. Les tours de bois sont préférables, parce qu'ils n'écrasent pas autant les pepins que les autres. Ces pepins communiquent au moût un principe amer, une huile d'un goût fort peu agréable, et du mucilage qui tend sans cesse à se décolorer.

Le moulin à noix de Leblanc, le plus généralement employé en France pour l'écrasement des pommes, est essentiellement formé de deux espèces de noix de fonte *o, o* (*fig.* 44), dont les dents, engrenant les unes dans les autres, saisissent les pommes et les écrasent. Ces noix ont six dents de 5 centimètres de haut; l'une d'elles est entraînée par l'autre qui est montée sur le même axe qu'une grande roue dentée *b* de 75 centimètres de diamètre. Cette roue reçoit le mouvement d'un pignon *c* de 24 centimètres, porté sur l'axe d'un volant que l'on fait tourner au moyen d'une manivelle. Le tout est monté sur un fort bâti, et les noix sont couvertes d'une trémie *m*. Un seul homme suffit pour faire marcher ce moulin, qui broie 10 hectolitres de pommes à l'heure.

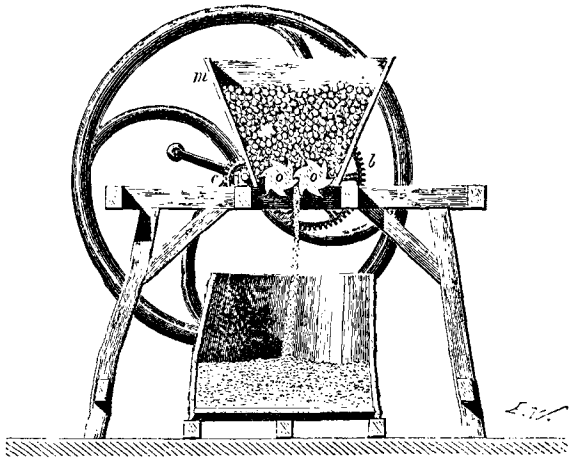


Fig. 44.

Les fruits étant écrasés et les morceaux réduits à la grosseur d'une noisette, il est avantageux de les laisser macérer dans des cuviers pendant douze à quinze heures, pour que la pulpe prenne une couleur rougeâtre qui se communique au jus, et que celui-ci s'écoule plus facilement.

On les soumet ensuite au pressurage, dont les moyens varient suivant les localités. Un seul pressurage est toujours insuffisant; on est obligé d'en faire un second, en ajoutant au marc une certaine quantité d'eau.

La presse dont on fait généralement usage en Normandie, est un gros et énorme pressoir à vis et à levier qui coûte fort cher à établir, est sujet à des réparations fréquentes, très-encombrant, et presse mal, puisqu'un hectolitre de pommes ne fournit, en moyenne, que 30 à 35 litres de jus, au lieu de 75 à 80 qu'on pourrait obtenir avec une presse hydraulique. Celle-ci commence à être adoptée dans les grands établissements de basse Normandie ; mais, comme elle est très-coûteuse, on peut lui substituer la presse horizontale de Révillon, dont les pays vignobles tirent un si bon parti.

Le pressoir dont il s'agit, représenté en coupe verticale dans le sens de sa longueur dans la figure 45, consiste dans un fort bâti de bois de charpente AA, renfermant un coffre à double fond et fermé aux deux bouts par deux plateaux, F, F, qu'on rapproche ou qu'on éloigne l'un

de l'autre au moyen de deux vis de pression et de rappel traversant chacune un écrou BB, fixé solidement à chaque tête du pressoir. Toute l'étendue des parois intérieures du coffre I est revêtue de linteaux espacés seulement de la quantité nécessaire pour permettre au liquide, que la pression fait jaillir de la pulpe déposée entre les plateaux, de passer et de couler librement dans le réservoir inférieur GG destiné à le recevoir.

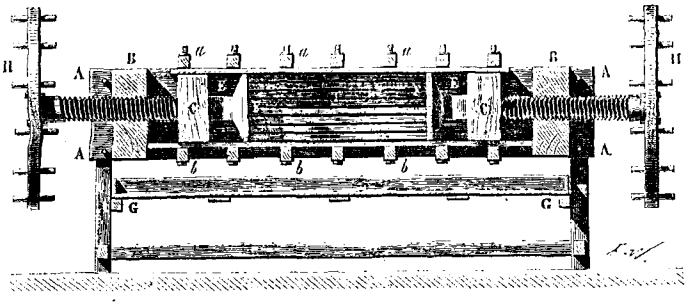


Fig. 45.

Le cidre de première pression est ce qu'on appelle le *gros cidre*. Le marc, broyé avec les deux tiers de son poids d'eau, est soumis une seconde fois à la presse, puis une troisième fois après avoir reçu son tiers d'eau. Le moût de ces deux pressions forme le *petit cidre*, qui est très-faible, ne peut se garder, et sert de boisson aux ouvriers des fermes. En mêlant les produits des trois brassées, il en résulte un fort bon cidre moyen. 100 kilogrammes de pommes donnent environ 68 kilogrammes de jus moyen, ou, en mesure, 3 hectolitres de fruits fournissent 1 hectolitre de cidre moyen.

Le jus de pommes est composé de beaucoup d'eau, d'une petite quantité de sucre interverti, de pectine et de mucilage, d'acide malique, de matière azotée soluble, de matière colorante, de traces d'acides pectique et gallique, de malates de potasse et de chaux, outre les sels divers provenant de l'eau employée, et des principes amers et aromatiques provenant des pepins écrasés. Sa saveur est fade et plate : il ne pourrait pas servir de boisson.

Pour le convertir en cidre, c'est-à-dire en liqueur agréable et salubre, on en remplit de grands tonneaux de 600 à 700 litres de capacité, placés sur chantier dans un cellier ayant une température modérée de 12° à 15°. On couvre la bonde des *foudres* avec un linge mouillé. En peu de jours, une fermentation tumultueuse se produit, et, dans son mouvement, elle rejette au dehors plusieurs matières fermentescibles sous forme d'écumes : peu à peu il se forme un chapeau qu'on a soin de ne pas briser, et l'on entretient les tonneaux toujours pleins. Un mois après l'encuvage, la grosse fermentation étant terminée, on bouche chaque foudre hermétiquement, et, vers la fin du mois qui suit, on peut commencer à boire le cidre ; il est alors très-clair et alcoolique, attendu

qu'une nouvelle fermentation plus lente a eu lieu et a transformé le sucre en alcool. Si le cidre doit être expédié au loin, on le soutire des foudres et on le renferme dans des pièces ordinaires de 200 à 250 litres.

Lorsqu'on veut obtenir du cidre délicat, de qualité supérieure et de belle couleur, on le soutire un mois après son pilage et l'on continue les soutirages de mois en mois jusqu'à ce qu'il soit fait. Pour le cidre mousseux, on ne le laisse fermenter dans les tonneaux que pendant un mois, et l'on met en bouteilles dès que le liquide est éclairci.

Généralement, le cidre fait pendant l'été est buvable du quatrième au sixième mois; celui fait en automne, du sixième au dixième, et celui d'hiver, du dixième au vingtième. Le meilleur cidre ne se garde pas plus de trois à quatre ans en bon état. A mesure qu'il vieillit, il devient légèrement amer, plus ou moins acide ou piquant, et laisse un arrière-goût variable suivant le terroir. A cet état, il constitue ce qu'on appelle le *cidre paré*, que les habitants des pays à cidre préfèrent au cidre doux et sucré.

Lorsque le jus des pommes est trop fade, comme dans les années froides et pluvieuses, il fermente mal et reste souvent trouble : il ne fournit d'ailleurs qu'un cidre plat et peu agréable. On remédie à ces défauts par une addition de *cidre doux*, c'est-à-dire par du moût bouilli et réduit au sixième, qui donne lieu à une fermentation plus active et plus régulière.

La liqueur est alors transportée dans des tonneaux, où elle ne tarde pas à entrer en fermentation : on recouvre la bonde du tonneau d'un linge mouillé, à travers lequel se dégagent l'acide carbonique et l'écume.

Lorsqu'on veut conserver le cidre doux et mousseux, on arrête la fermentation en le recevant dans un tonneau soufré; après quelques jours de repos, on met le cidre dans des bouteilles qui doivent être ficelées soigneusement.

Le poiré s'obtient par le même procédé que le cidre. Les poires, contenant plus de sucre que les pommes, donnent une liqueur plus alcoolique que le cidre. Le poiré s'éclaircit facilement; comme il est moins coloré, il sert plus souvent à la falsification des vins blancs.

Dans les années d'abondance, comme en 1847, il était si difficile de se procurer des tonneaux et de conserver le cidre, qu'on a dû dessécher les pommes : en leur rendant ensuite l'eau qu'elles avaient perdue par la dessiccation, on a obtenu un cidre de bonne qualité.

BIÈRE.

La bière est un liquide fermenté qui contient, en moyenne, 2 à 4 centièmes d'alcool, des proportions très-variables d'acide carbonique, 90 à 95 centièmes de son poids d'eau, de petites quantités de sucre, de dextrine et diverses matières extractives, amères et aromatiques, de l'acide

lactique et des traces de sels inorganiques. Les bières anglaises les plus fortes contiennent 8 pour 100 d'alcool; la bière des cafés de Paris en renferme 1 1/2 à 3 pour 100.

L'usage de la bière remonte aux époques les plus éloignées. L'Angleterre, l'Allemagne, la Belgique, en consomment d'énormes quantités. A Londres, la consommation annuelle s'élève à près de 300 millions de

Fig. 46.

Fig. 47.

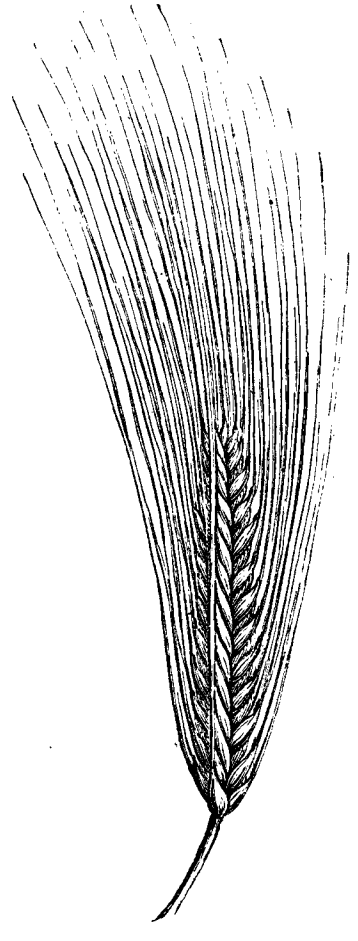


Fig. 48.

litres; à Paris, elle n'est que de 14 millions de litres. La bière bien fermentée est une boisson saine et nourrissante.

La fabrication de la bière emploie deux matières premières : les cônes de houblon (*Humulus lupulus*) (*fig.* 46, 47), et l'orge (*fig.* 48). Dans quelques pays, on emploie aussi le froment, le seigle et l'avoine pour la fabrication de la bière.

Les cônes de houblon contiennent à leur base une poussière jaune, granulée, aromatique, nommée *lupuline*, qui s'y trouve dans le rapport de 8 à 18 pour 100. (MM. PAYEN et CHEVALLIER.)

Cette lupuline contient cinq substances :

Huile volatile, — résine, — matière azotée, — substance amère, — substance gommeuse.

Les cônes renferment 2 pour 100 d'huile volatile : c'est cette huile et probablement la résine qui communiquent à la bière une odeur aromatique agréable ; la substance amère contribue à sa conservation.

Dans la récolte, la dessiccation et l'expédition du houblon, on prend toute espèce de précaution pour conserver les éléments qui entrent dans sa composition, et surtout l'huile essentielle très-volatile qu'il contient.

Toutes les céréales peuvent être employées à la préparation de la bière ; mais on donne la préférence à l'orge (*Hordeum vulgare*).

Le développement de la diastase ne peut avoir lieu que par la germination du grain, et celle-ci ne se manifeste que lorsque le grain a un certain degré d'humidité. A cet effet, l'orge est versée dans de grandes cuves où elle reçoit de l'eau dont elle doit être totalement recouverte ; lorsqu'elle est suffisamment humectée et remuée, on l'abandonne pendant quelque temps au repos pour laisser surnager les grains avariés qui doivent être enlevés.

Cette immersion de l'orge dure jusqu'au moment où le grain pressé entre les doigts s'écrase en formant une espèce de pâte. Alors on donne issue à l'eau de lavage, on lave le grain, on le laisse égoutter et on le fait sortir de la cuve pour le faire tomber sur le sol carrelé d'une pièce appelée *germoir*, qui est disposée de manière à n'éprouver que de très-légères variations de température.

L'orge est laissée en tas de 35 à 40 centimètres jusqu'au moment où la germination commence à se développer. A mesure que la germination avance, on diminue l'épaisseur du tas et on le remue assez fréquemment pour établir une uniformité de germination ; lorsqu'elle arrive à son terme, le tas ne doit plus avoir que 10 à 15 centimètres d'épaisseur.

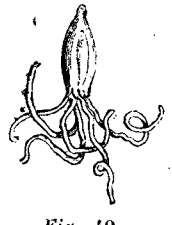


Fig. 49.

Le point blanc qui apparaît sur le grain qui commence à germer, est la radicule, qui se bifurque bientôt en se développant.

Ces bifurcations se recourbent sur elles-mêmes et forment ce que les ouvriers appellent des *pattes d'araignée ;* ce signe indique le moment où la germination doit être arrêtée.

Du même point d'où est partie la radicule, mais quelque temps après, apparaît la tigelle, qui se dirige dans un sens opposé ; lorsqu'elle est arrivée aux deux tiers de la longueur du grain (*fig.* 49), on doit empêcher un plus grand développement, car à ce moment il s'est produit assez de diastase pour saccharifier l'amidon.

Il faut alors remuer pendant quelque temps le tas pour lui faire perdre sa température, qui pourrait favoriser la continuation du développement de la tigelle. L'orge est ensuite portée dans un grenier aéré où elle perd son excès d'humidité au point de ne plus humecter la main. C'est alors qu'il faut lui enlever toute faculté germinatrice en la soumettant à une température élevée.

Dans l'opération que nous venons de décrire (le maltage), il se forme beaucoup d'acide carbonique aux dépens de l'oxygène de l'air, au point qu'il serait dangereux d'entrer dans le germoir sans quelque précaution.

Il est important, pour le succès de la germination, d'opérer autant que possible à une température égale. Aussi c'est en *mars* et à l'automne qu'on procède à la préparation du *malt*.

L'orge, bien essorée, est introduite dans un appareil appelé *tourraille* (*fig.* 50), où elle est exposée à une température suffisante pour être complétement desséchée et rendue cassante sous la dent, sans avoir rien perdu de sa blancheur intérieure. Cet appareil de dessiccation est une pyramide quadrangulaire tronquée, renversée, dont les côtés ont de 4 à 7 mètres. Sur le sommet de cette pyramide, on a placé une toile métallique *ab* à mailles assez serrées pour ne pas donner passage à l'orge. A la partie tronquée de la pyramide, se trouve un foyer surmonté d'une voûte percée de carneaux destinés à porter jusqu'à la toile la chaleur produite par le fourneau alimenté au moyen du coke, du charbon de bois, de la houille de Fresne ou du bois donnant peu de fumée. Cette voûte est surmontée d'une trémie renversée B, de briques, percée d'orifices par lesquels s'échappent les produits de la combustion et l'air échauffé, et elle est d'ailleurs recouverte d'une espèce de toît qui est destiné à empêcher les radicelles, qui passent à travers les trous de la plate-forme, de tomber sur la voûte ou dans le feu et de produire de la fumée. Ces radicelles sont renvoyées vers les parties latérales et tombent dans les cavités inférieures CC ménagées à cet effet.

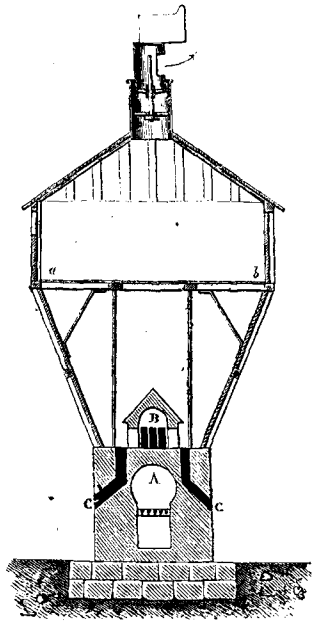


Fig. 50.

La température est ménagée, surtout dans le commencement de l'opération, où l'amidon de l'orge mouillée pourrait se convertir en empois. Le grain est assez fréquemment remué pour obtenir une dessiccation égale; la température, graduellement augmentée, ne doit jamais atteindre 100°, car alors la diastase serait décomposée.

La chaleur employée à la dessiccation du malt ne doit pas dépasser 30° à 40°, si l'on veut s'en servir pour obtenir de la bière blanche, et 80°, pour la bière jaune ambrée dont on fait le plus fréquemment usage en France.

Le malt, convenablement desséché, est soumis à un criblage destiné à séparer les germes ou *touraillons*, qui, en raison d'une substance azotée qu'ils contiennent, sont employés avec succès comme engrais. Ce malt, par la germination, a contracté une saveur sucrée et une odeur assez agréable. Dans cet état, si toute la diastase a été bien développée, il doit, à l'exception de la pellicule, se dissoudre dans l'eau à la température de 70°.

Il est bien rare qu'en fabrique, on arrive à un pareil résultat, si l'on en juge par le résidu appelé *drêche*, encore plus considérable, qui reste lorsqu'on a épuisé le malt de toute la matière sucrée qu'il contient.

Le malt ainsi desséché ne tarde pas à reprendre un peu d'eau hygrométrique; c'est alors qu'il est porté au moulin pour être plutôt concassé que réduit en farine, car on craindrait que, dans ce dernier état, il n'offrît des difficultés au brassage.

Le malt divisé est porté dans une cuve, dite *cuve-matière* A (*fig.* 51), munie d'un faux fond percé de trous coniques pour prévenir l'engorgement. On l'y fait tremper pendant trois heures environ avec de l'eau échauffée à 50° ou 60° (80° en Angleterre).

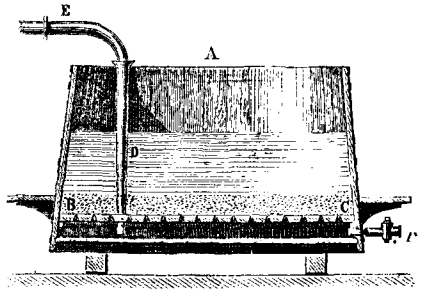


Fig. 51.

La cuve-matière A, que l'on emploie pour *brasser*, est légèrement conique, de 3 à 4 mètres de diamètre, de 1^{m},70 de haut, et munie d'un double fond BC, percé de trous, maintenu à 5 ou 6 centimètres du fond véritable. Les trous du double fond sont coniques, le grand diamètre tourné vers le bas, afin d'éviter l'engorgement. Le malt est placé sur le faux fond en couche de 30 à 40 centimètres, puis on fait arriver de l'eau à 60° sous le faux fond au moyen d'un tube DE qui communique avec une chaudière placée à un étage supérieur. Si l'on met dans la cuve 38 hectolitres de malt, on fait arriver 27 hectolitres d'eau, en agitant vivement à bras d'homme ou au moyen d'agitateurs mécaniques; on laisse le malt se pénétrer d'eau et se gonfler pendant une demi-heure, et alors on fait arriver 20 hectolitres d'eau à 90° par le faux fond; on brasse fortement jusqu'à ce que le tout soit également fluide : la température du mélange est de 70°; on saupoudre de malt fin la surface du liquide de manière à concentrer la chaleur, et, pour la même raison, on couvre la cuve avec soin. C'est pendant cette infusion que la diastase rend l'amidon soluble et le convertit bientôt en

sucre. L'eau se charge donc de sucre, de dextrine et des autres principes solubles de la graine. Après une heure et demie à deux heures de repos, on soutire la dissolution au moyen d'un robinet *r* placé entre les deux fonds de la cuve, et on la dirige dans un réservoir de 1000 litres de capacité, dit *cuve-reverdoire*, d'où une pompe l'élève dans un réservoir supérieur disposé de manière à pouvoir alimenter à volonté les chaudières de cuite. On retire du premier brassin 30 hectolitres de moût ; le surplus de l'eau est retenu par le malt.

Le malt subit ensuite une troisième immersion à 90°, un brassage et un repos; puis, la liqueur saturée est réunie avec celle qui est déjà en évaporation.

Le malt est encore immergé dans l'eau bouillante ; mais cette dernière infusion est destinée à la fabrication d'une bière légère (petite bière) ou à épuiser de nouveau malt.

La quantité d'eau employée pour les infusions dépend de la force de la bière que l'on veut obtenir. Cependant, dans les brasseries de Londres, on emploie généralement 81 hectolitres d'eau pour 38 hectolitres de malt, et 27 hectolitres d'eau pour obtenir l'infusion destinée à la petite bière. (M. Dumas.)

La liqueur des trois premières immersions réunie dans la *chaudière de cuite* est portée à l'ébullition.

La chaudière de cuite (*fig.* 52) est ordinairement de la contenance de 30 hectolitres : elle est de cuivre.

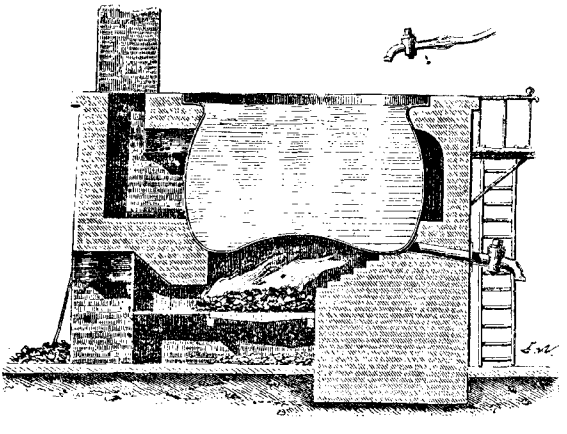


Fig. 52.

Quand les deux premiers brassins sont amenés près du point d'ébullition, on ajoute le houblon dans le rapport de 300, 600 à 1000 grammes par hectolitre de malt suivant la qualité de la bière et l'on maintient la température pendant deux, trois ou quatre heures, suivant la nature de la bière. La liqueur amenée à un point de concentration qui varie avec l'espèce de bière que le fabricant veut obtenir, prend le nom de *moût ;* elle est soutirée par un large robinet placé à la partie la plus déclive de la chaudière, et conduite dans le *bac à repos*. C'est une caisse rectangulaire de 4 à 5 mètres de large et de 50 centimètres de profondeur, destinée à laisser déposer le houblon et les autres substances étrangères qu'il pourrait contenir et à les séparer du liquide en filtrant celui-ci

à travers un clayonnage de métal qui divise le bac en deux compartiments. Après un repos d'une à deux heures, on décante le liquide clair dans de vastes bacs de 15 centimètres de hauteur, dits *rafraîchissoirs*, dans lequel on le maintient en couche très-mince pour qu'il subisse le plus promptement possible l'action du courant d'air froid qui doit le ramener à 15° ou 18°, température la plus convenable pour la fermentation.

Ce refroidissement trop lent expose le moût sur de grandes surfaces à l'action de l'air; il favorise la fermentation acide et toutes les altérations qu'on a tant à craindre dans les brasseries. L'emploi des réfrigérants qui agissent par circulation d'eau et vaporisation, commence à se généraliser. Ces appareils sont composés de conduits concentriques ou doubles, dans lesquels l'eau froide circule en sens inverse du liquide chaud, de manière à donner lieu à un échange de température méthodique. Toutefois, ces derniers appareils étant de cuivre, nous croyons devoir recommander avec insistance qu'ils soient étamés dans la partie qui se trouve en contact avec la bière, et surtout qu'ils soient tenus avec la plus grande propreté.

Le moût est ensuite conduit du bac dans la cuve *guilloire*, où il doit subir la fermentation alcoolique au moyen d'une addition de levûre, qui varie pour la petite bière de 0,0018 à 0,0025, suivant la température de la saison, et, pour la bière double, de 0,0020 à 0,0035.

Le moût ne tarde pas à subir une fermentation qui se manifeste par une écume blanche dont toute la cuve est recouverte. Cette mousse acquiert peu à peu par son contact avec l'air une couleur brune qui nécessite le *soutirage* de la liqueur dans des tonneaux où la fermentation doit se continuer et se terminer.

La fermentation est assez tumultueuse pour qu'il soit nécessaire de ne pas remplir le tonneau et de l'incliner, afin que le liquide qui s'échappe avec l'excès de levûre puisse se rendre dans un conduit placé sous les tonneaux destinés à le recueillir.

Lorsque l'action est terminée, on relève le tonneau, on le remplit et la bière peut être livrée à la consommation. Il ne reste plus qu'à la clarifier avec de la colle de poisson et à la mettre en bouteilles.

Dans certaines brasseries, où l'on tient à obtenir une petite bière de bonne qualité, on n'épuise pas, pour la bière forte, le malt autant que nous l'avons indiqué, et l'on ajoute au moût une certaine quantité de glucose; on en ajoute même dans la petite bière pour qu'elle puisse se conserver plus longtemps en devenant plus alcoolique. Le glucose préparé avec l'amidon et l'acide sulfurique contient une matière amère qui permet de diminuer la proportion de houblon ordinairement employée dans la fabrication de la bière.

La bière, le cidre et le poiré ne doivent être placés, ni conservés dans des vases de zinc ou de plomb, ni mis en contact avec des conduits ou robinets de même métal, ces métaux formant avec les acides contenus dans ces liqueurs des sels solubles et vénéneux.

Nous donnons ici, d'après M. Girardin, les proportions usitées dans les brasseries françaises pour obtenir les différentes bières :

Bière double..	Malt.....	2000 kilogr.	Eau à 60°, 2500 litres.	Qui produisent 60 hectol. de bière double.
	Sirop à 33°..	200 kilogr.	Eau à 90°, 2500 litres.	
	Houblon....	60 kilogr.	Eau à 100°, 1200 litres.	
Petite bière...	Lavage du malt.....		Eau à 100°, 4000 litres.	Produit 40 hectolit. de petite bière, représentant 20 hectolitres de bière double.

Bière de Lille.	Bière ordinaire.	Malt concassé.....	2000 kilogrammes.	Qui produisent 72 hectol. de bière de table.
		Froment.....	16 litres.	
		Houblon de Poperinghe.....	26 kilogrammes.	
	Petite bière.	Lavage du précédent.		Qui produisent 28 hectol. de petite bière.
		Froment.....	6 litres.	
		Houblon de Poperinghe.....	6 kilogrammes.	

Voici maintenant les proportions des diverses substances qui entrent dans la composition de quelques bières étrangères :

Ale.....	Malt pâle.....	40 hectolitres.	Qui produisent 50 ou 60 hectolitres d'ale.
	Houblon de Kent.....	50 kilogrammes.	
	Sel marin.....	1 kilogramme.	
	Levûre.....	de 10 à 15 kilogrammes.	

Porter..	Malt pâle.....	21 hectolitres.	Qui produisent de 56 à 66 hectolitres de porter.
	Malt ambré.....	16 hectolitres.	
	Malt brun (1).....	8 heétolitres.	
	Houblon brun.....	de 60 à 67 kilogrammes.	
	Sel marin.....	de 1 à 2 kilogrammes.	
	Levûre..	de 20 à 30 kilogrammes.	

Bière de Louvain.....	Blé moulu.....	5500 kilogrammes.	Qui produisent 130 hectol. de *Peetermann*, ou 225 hectolitres de bière blanche.
	Orge germée séchée à froid.....	1400 kilogrammes.	
	Avoine moulue.....	100 kilogrammes.	
	Houblon.....	65 kilogrammes.	

L'analyse d'une bonne bière de Strasbourg, fabriquée exclu-

(1) Le malt brun employé dans la fabrication du porter a subi dans les tourailles une altération profonde : une partie de la matière sucrée s'est transformée en caramel qui colore la bière, et il s'est produit, en outre, une huile empyreumatique qui donne au porter un goût de grain roussi fort estimé des consommateurs.

sivement avec de l'orge et du houblon, a donné les résultats suivants :

Bière soumise à l'analyse.	1 litre.	
Alcool absolu.....	0gr,045.	
Substances solides.....	48gr,440, où se trouvent	0gr,81 d'azote. 0gr,93 de matière minérale.

(MM. Payen et Poinsot.)

Les substances solides que la bière renferme, paraissent être, à poids égal, aussi nourrissantes que l'orge, ce qui explique les propriétés nutritives de cette boisson. (M. Payen.)

EMPLOI DES RÉSIDUS DE LA FABRICATION DE LA BIÈRE.

Les grains légers qui proviennent de la trempe peuvent servir à la nourriture des poules.

La drêche, mélangée avec des fourrages, sert à l'alimentation des vaches laitières.

Enfin le houblon épuisé est employé comme engrais.

ESPRIT DE BOIS. — ALCOOL MÉTHYLIQUE. $C^2H^4O^2$.

C^2.....	150,00	.....	37,50
H^4.....	50,00	.....	12,50
O^2.....	200,00	.....	50,00
	400,00		100,00

On retire de la distillation du bois un liquide qui a été découvert en 1812 par Ph. Taylor, et connu pendant longtemps sous le nom d'*éther pyroligneux* ou d'*esprit pyroxylique*, puis sous le nom d'*esprit de bois*. MM. Dumas et Péligot ont soumis l'esprit de bois à un examen complet; c'est seulement depuis leurs travaux importants qu'on connaît la véritable nature de l'esprit de bois et qu'on a pu le comparer à l'alcool. Afin de rappeler l'analogie de ses propriétés avec celles de l'alcool ordinaire, ces chimistes lui ont donné le nom d'*alcool méthylique*.

Propriétés. — L'esprit de bois est liquide, très-fluide, incolore, d'une odeur alcoolique, d'une saveur brûlante; à l'état pur, il est neutre aux réactifs colorés; il est très-inflammable et brûle avec une flamme bleue plus pâle que celle de l'alcool. Sa densité à 20° est égale à 0,798, ou à 0,820 (Is. Pierre). Elle ne diffère que peu de celle de l'alcool. L'esprit de bois est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Il bout à 65°,5. La densité de sa vapeur est 1,620 ; sa formule représente 4 volumes de vapeur. Sous ce rapport, il ressemble, comme on le voit, à l'alcool. L'esprit de bois dissout une petite quantité de soufre et de phosphore.

On a fait sur la constitution de l'esprit de bois des hypothèses qui rappellent celles dont nous avons parlé en traitant de l'alcool.

MM. Dumas et Péligot considèrent l'esprit de bois comme un bihydrate de méthylène. Ils donnent le nom de *méthylène* au carbure d'hydrogène qui aurait pour formule C^2H^2, et représentent par conséquent l'esprit de bois par la formule C^2H^2,H^2O^2. C'est cette hypothèse qui leur a servi de base pour la nomenclature de tous les composés dérivés de l'esprit de bois qu'ils ont découverts.

D'autres chimistes ont considéré l'esprit de bois comme un hydrate d'oxyde de méthyle, C^2H^3. Dans cette théorie, l'esprit de bois aurait la formule suivante : C^2H^3O,HO.

Le noir de platine détermine l'oxydation de l'esprit de bois qui se convertit en acide formique :

$$\underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Esprit de bois.}} + O^4 = \underbrace{C^2HO^3}_{\text{Acide formique.}} + 3HO.$$

On se rappelle que l'alcool, dans les mêmes circonstances, produit de l'acide acétique :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + O^4 = \underbrace{C^4H^3O^3}_{\text{Acide acétique.}} + 3HO.$$

La potasse et la soude se dissolvent facilement dans l'esprit de bois; les dissolutions prennent une teinte brune au contact de l'air. Cette réaction permet de constater la présence de l'esprit de bois dans l'alcool ordinaire, qui ne se colore pas immédiatement au contact de ces alcalis.

L'esprit de bois, mélangé avec le sel ammoniac et chauffé en vase clos, à la température de 300°, donne des chlorhydrates de méthyliaque, de biméthyliaque et de triméthyliaque. (M. Berthelot.)

Le chlorure de chaux transforme l'esprit de bois en un composé chloré fort intéressant, qui a été nommé *chloroforme :* C^2HCl^3.

Lorsqu'on met du potassium en contact avec de l'esprit de bois, il se dégage de l'hydrogène et il se produit un composé cristallisable qui a pour formule KO,C^4H^3O, et qui a été désigné sous le nom d'*alcool méthylique potassé, méthylate de potasse.*

On peut obtenir d'une manière analogue de l'*alcool méthylique sodé*, du *méthylate de soude*, NaO,C^4H^3O.

L'esprit de bois s'unit à la baryte avec dégagement de chaleur, et donne un corps cristallin qui a pour formule $BaO,C^2H^4O^2$.

Le chlorure de calcium forme avec l'esprit de bois une combinaison

qui est représentée par $(C^2H^4O^2)^2$,CaCl. Cette combinaison cristallise en tables hexagonales ; elle est décomposée par l'eau. C'est elle qui sert de base à la purification de l'esprit de bois. (M. R. KANE.)

L'esprit de bois se combine avec le bichlorure d'étain et les perchlorures de fer et d'antimoine. Les fluorures de bore et de silicium sont absorbés immédiatement par l'esprit de bois.

Les alcalis peuvent, sous l'influence d'une température élevée, déterminer l'oxydation de l'esprit de bois. Dans ce cas, l'eau est décomposée et l'hydrogène se dégage. L'esprit de bois se transforme d'abord sous l'influence de l'eau et de l'hydrate alcalin, en formiate de potasse :

$$C^2H^4O^2 + KO,HO = KO,C^2HO^3 + H^4.$$

Si l'on chauffe le formiate de potasse avec un excès d'alcali, il se dégage de l'hydrogène et de l'eau, et le formiate se convertit en oxalate :

$$KO,C^2HO^3 + HO = KO,C^2O^3 + HO + H.$$

Si l'on fait intervenir une température plus élevée, l'oxalate dégage de l'hydrogène et se change en carbonate :

$$KO,C^2O^3 + KO,HO + HO = 2(KO,CO^2) + HO + H.$$

On comprend, d'après ces formules, que l'esprit de bois, en passant sur de la potasse chauffée au rouge, donne naissance à des mélanges de formiate, d'oxalate et de carbonate de potasse.

PRÉPARATION. — USAGES. — Lorsqu'on soumet le bois à la distillation, on obtient deux espèces de liquides, l'un goudronneux, et l'autre formé par de l'eau qui tient surtout en dissolution de l'acide acétique, de l'acétone et de l'esprit de bois.

Si l'on sépare la partie aqueuse et qu'on la soumette à la distillation au bain-marie, on obtient de l'esprit de bois qui n'est pas encore pur : on le traite alors par la chaux, pour le débarrasser de l'eau et de l'acide qu'il contient. Mais il est toujours difficile de séparer l'esprit de bois de l'acétone ; on y arrive cependant en mélangeant l'esprit de bois impur avec du chlorure de calcium. L'esprit de bois contracte avec le chlorure de calcium une combinaison qui résiste à la température à laquelle l'acétone peut se volatiliser. On mélange donc l'esprit de bois avec le chlorure de calcium ; on distille jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de produit volatil ; on traite la combinaison du chlorure et de l'esprit de bois par l'eau, qui la décompose, et en distillant de nouveau, on obtient de l'esprit de bois, qui, pour être amené à l'état de pureté absolu, doit être distillé et rectifié sur de la chaux.

Le meilleur procédé pour purifier l'esprit de bois consiste à distiller ce produit, après l'avoir étendu de son volume d'eau. Les hydrogènes car-

bonés qui souillent l'esprit de bois, passent les premiers à la distillation. On essaye de temps en temps si le liquide condensé se trouble par l'eau; quand il reste clair, on attend encore un peu et l'on change de récipient: ce qui passe alors, est de l'esprit de bois pur qu'il ne reste plus qu'à concentrer.

En opérant sur 10 parties de bois, on retire en général 1 partie d'hydrogène carboné, 5 parties d'esprit de bois impur et pouvant servir à une nouvelle opération, enfin 4 parties d'esprit de bois étendu d'eau, mais débarrassé de produits empyreumatiques.

Néanmoins cette méthode, quoique très-longue, ne permet jamais de le séparer entièrement d'une petite quantité d'huiles empyreumatiques dont le point d'ébullition est très-rapproché du sien. Pour y parvenir, il faut employer un procédé fort simple qui consiste à agiter l'esprit de bois avec le quart ou le cinquième de son volume d'huile d'olive: cette dernière s'empare des matières huileuses et ne dissout pas sensiblement l'esprit de bois.

Mais, de tous les procédés dont on peut faire usage, celui qui fournit l'esprit de bois dans l'état de pureté le plus absolu consiste à le transformer en éther méthyloxalique ou méthylcitrique, qu'on peut faire cristalliser avec la plus grande facilité, puis à les décomposer par la potasse caustique.

L'esprit de bois ainsi obtenu est quelquefois tellement pur, que son odeur et même son goût ne présentent plus rien de goudronneux; il ne se trouble plus par l'addition de l'eau. (M. Demondésir.)

Le bois donne, par sa distillation, de l'esprit de bois et de l'acide acétique qui se trouvent à peu près dans le rapport de 1 partie d'esprit de bois contre 20 d'acide acétique.

L'esprit de bois dissout avec facilité les résines et est employé dans la fabrication des vernis. On doit en outre le considérer comme un nouveau dissolvant qui peut être utilisé dans l'analyse immédiate.

Dans ces dernières années, on a fait la synthèse de l'esprit de bois.

On commence par préparer l'éther méthylchlorhydrique. Pour cela on mélange à volumes égaux, dans une série de flacons de 1 litre, 40 litres de chlore et 40 litres d'hydrogène bicarboné purifié. La combinaison se fait assez vite et sans explosion à la lumière solaire irrégulièrement réfléchie. On ouvre les flacons sur le mercure et l'on y introduit des fragments de potasse et quelques gouttes d'eau; le volume gazeux se réduit de moitié.

Pour purifier l'éther méthylchlorhydrique ainsi produit, on agite le mélange avec de l'acide acétique cristallisable (250 grammes par 8 litres de gaz). On rejette le gaz restant, et l'on fait bouillir l'acide acétique qui dégage la plus grande partie du gaz qu'il a dissous. Ce gaz est recueilli sur le mercure. On le débarrasse des vapeurs d'acide acétique par la potasse.

L'éther méthylchlorhydrique ainsi obtenu peut se transformer en esprit de bois par trois procédés:

1° En chauffant à 200° la dissolution de cet éther dans l'acide acétique avec de l'acétate de soude, on obtient de l'éther méthylacétique :

$$C^2H^3Cl + C^4H^3NaO^4 = C^6H^6O^4 + NaCl.$$

2° L'éther méthylchlorhydrique, chauffé à 100° pendant une semaine avec une solution aqueuse de potasse, régénère l'esprit de bois :

$$C^2H^3Cl + KO + HO = C^2H^4O^2 + KCl.$$

3° On obtient enfin l'esprit de bois en chauffant à 100° de l'éther méthylchlorhydrique, de l'acide sulfurique et du sulfate d'argent et de mercure. On obtient ainsi de l'acide sulfométhylique.

(M. BERTHELOT.)

La partie aqueuse obtenue dans la distillation du bois renferme parfois, au lieu d'alcool méthylique, une substance particulière qui a été nommée successivement *lignone* (M. L. GMELIN), et *xylite* (MM. WEIDMANN et SCHWEIZER).

La xylite est liquide, incolore, très-fluide, d'une odeur agréable et d'une saveur âcre. Sa densité, prise à 18°, est égale à 0,804 (M. DE LIEBIG). Elle bout à 60° ; la densité de sa vapeur est 2,17 (MM. WEIDMANN et SCHWEIZER). On peut la mêler en toutes proportions avec l'alcool et l'éther.

Distillée avec l'acide sulfurique, la xylite donne de l'acide acétique, de l'acide formique, du sulfate, de l'oxalate, de l'acétate de méthylène et cinq corps nouveaux qui ont reçu les noms de :

Métlfol,	Xylinaphta,	Mésitène.
Xylitoel,	Mésite,	

MÉTHYLAL. $C^6H^8O^4$.

C^6	450,00		47,36
H^8	100,00		10,52
O^4	400,00		42,12
	950,00		100,00

Le méthylal se produit lorsqu'on distille l'esprit de bois avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse.

Le méthylal est soluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'esprit de bois ; il bout à 42°. Sa densité est 1,855. Une solution alcoolique de potasse le convertit en formiate. Le chlore le change en sesquichlorure de carbone C^4Cl^6. On peut considérer le méthylal comme formé de 3 équivalents d'éther méthylique : 1 équivalent d'éther aurait échangé 1 équivalent

d'hydrogène contre 1 équivalent d'oxygène. On peut aussi l'assimiler à l'acétal et le regarder comme formé de 2 équivalents d'éther méthylique et de 1 équivalent d'aldéhyde méthylique.

(MM. R. KANE et MALAGUTI.)

ACTION DU CHLORE SUR L'ESPRIT DE BOIS.

Le chlore attaque vivement l'esprit de bois et produit des composés chlorés qui sont encore imparfaitement connus.

Lorsqu'on fait passer, à l'ombre, du chlore dans l'esprit de bois, ce liquide prend d'abord une teinte rose, dégage ensuite de l'acide chlorhydrique en se décolorant, et dépose un corps cristallisé en trémies, auquel on a donné le nom de *chlorhydrate de mésitène*.

Le chlorhydrate de mésitène a pour formule $C^{10}H^{10}Cl^2O^2$. Il est fusible, volatil, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther; l'acide sulfurique le dissout à froid en prenant une couleur rose. Si, après l'avoir dissous dans l'esprit de bois, on le traite par le chlore, il se transforme en un produit oléagineux et volatil dont l'action sur la peau peut être comparée à celle de l'acide fluorhydrique. Ce produit oléagineux forme avec l'eau un hydrate cristallin $C^6H^2Cl^4O^2,8HO$, qui, distillé sur l'acide phosphorique, perd son eau de cristallisation.

Le liquide huileux dans lequel se sont déposés les cristaux de chlorhydrate de mésitène, étant exposé à l'air, se prend bientôt en une masse cristalline d'une odeur insupportable.

Quand on continue à faire agir le chlore sur l'esprit de bois, sans retirer le chlorhydrate de mésitène, ni le produit huileux qui le recouvre, la masse entière devient oléagineuse et présente alors la composition suivante : $C^6H^3Cl^3O^2$.

Ce dernier composé chloré a une saveur âcre et astringente. Son point d'ébullition est très-élevé. Il ne distille pas sans altération. Les alcalis le dédoublent en acide formique et en un corps volatil qui présente de l'analogie avec le chloroforme (M. KANE). (M. BOUIS.)

ACIDE MÉTHOXACÉTIQUE.

L'acide méthoxacétique s'obtient en traitant l'acide monochloracétique par l'alcool méthylique sodé. Cette réaction peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^4H^3ClO^4}_{\text{Acide monochloracétique.}} + \underbrace{2(C^2H^3NaO^2)}_{\text{Alcool méthylique sodé.}} = \underbrace{C^2H^2(C^2H^3)NaO^6}_{\text{Méthoxacétate de soude.}} + \underbrace{C^2H^4O^2}_{\text{Esprit de bois.}} + NaCl.$$

En évaporant la solution aqueuse du méthoxacétate de soude avec du sulfate de zinc et en épuisant le résidu par l'alcool, on dissout du méthoxacétate de zinc. Ce dernier sel cristallise au sein de la solution

aqueuse en grands et beaux cristaux qui renferment $C^6H^5O^5,ZnO + 2HO$.

La solution de ce sel, décomposée par l'hydrogène sulfuré, ayant été soumise à la distillation, le thermomètre s'est élevé peu à peu jusqu'à 198°, point où l'acide méthoxacétique a passé, sous la forme d'un liquide incolore, acide, doué d'une odeur analogue à celle de l'acide acétique.

Le méthoxacétate de baryte, plus soluble dans l'eau que le sel de zinc, renferme $C^6H^5O^5,BaO$. (M. HEINTZ.)

ACTION DES ACIDES SUR L'ESPRIT DE BOIS.

L'esprit de bois, semblable à l'alcool, peut, lorsqu'on le traite par les acides, donner naissance à quatre classes de composés différents :

1° Il forme d'abord l'*éther de l'esprit de bois* qui a pour formule C^2H^3O, et qu'on appelle souvent *éther méthylique*. Cet éther correspond à l'éther vinique C^4H^5O.

2° Les acides, en agissant sur l'esprit de bois, peuvent produire des *acides méthyliques* qui correspondent aux acides viniques; l'un de ces acides, l'acide sulfométhylique, que nous prendrons pour exemple, a pour formule $C^2H^3O,(SO^3)^2,HO$, et correspond par conséquent à l'acide sulfovinique $C^4H^5O,(SO^3)^2,HO$.

3° Les hydracides forment, avec l'esprit de bois, une série d'éthers dans lesquels l'équivalent d'oxygène de l'éther méthylique est remplacé par 1 équivalent de métalloïde : ainsi l'éther chlorhydrique du méthylène a pour formule C^2H^3Cl et correspond à l'éther chlorhydrique de l'alcool C^4H^5Cl.

4° Enfin, la quatrième classe comprend tous les éthers formés par la combinaison des oxacides et des acides organiques avec l'éther méthylique C^2H^3O. Ces éthers peuvent être représentés par la formule C^2H^3O,A, et correspondent aux éthers neutres de l'alcool qui ont pour composition C^4H^5O,A.

ÉTHER MÉTHYLIQUE. C^2H^3O.

C^2	150,00	.....	52,17
H^3	37,50	.....	13,04
O.....	100,00	.....	34,79
	287,50		100,00

Ce corps est nommé indifféremment *monohydrate de méthylène*, *oxyde de méthyle*, *éther méthylique*, *éther de l'esprit de bois*.

PROPRIÉTÉS. — L'éther méthylique est gazeux, incolore, d'une odeur agréable; il est très-inflammable et brûle avec une flamme éclairante;

il ne se liquéfie pas à la température de — 19°: l'eau en dissout environ 37 fois son volume. Il est très-soluble dans l'alcool et l'acide sulfurique concentré. M. Regnault a démontré que cet éther peut se combiner directement avec l'acide sulfurique pour former l'éther de l'esprit de bois qui a pour formule C^2H^3O,SO^3. C'est le premier exemple bien constaté de la production d'un éther composé en unissant directement un acide à l'éther. La densité de vapeur de l'éther de l'esprit de bois est égale à 1,605; sa formule ne représente que 2 volumes. Nous rappellerons ici que l'éther présente la même condensation; C^4H^5O correspond en effet à 2 volumes de vapeur. Il est à remarquer, en outre, que l'éther méthylique présente la même densité et la même composition que la vapeur alcoolique, car C^2H^3O correspond à 2 volumes de vapeur d'éther méthylique, tandis que $C^4H^6O^2$ représente 4 volumes de vapeur d'alcool; seulement la molécule de l'alcool est deux fois plus forte que celle de l'éther méthylique.

L'éther méthylique se transforme, sous l'influence du chlore, en un premier corps très-fluide qui répand à l'air des fumées acides, qui est volatil sans décomposition. Sa densité est égale à 1,315. Il entre en ébullition à 105°; sa formule est C^2H^2ClO : on lui a donné le nom d'*éther méthylique monochloré*. Sa densité de vapeur est 4,047; sa molécule représente 2 volumes de vapeur, comme celle de l'éther méthylique.

Ce premier corps, soumis à l'action du chlore, se convertit en *éther méthylique bichloré* C^2HCl^2O.

La densité de l'éther méthylique bichloré, à 20°, est 1,606. Il bout à 30°; sa densité de vapeur est 6,367; sa formule représente également 2 volumes.

On pourrait comparer l'éther méthylique bichloré à de l'acide formique anhydre C^2HO^3, dont 2 équivalents d'oxygène seraient remplacés par 2 équivalents de chlore.

Enfin, en soumettant l'éther méthylique bichloré à l'action d'un excès de chlore, et en faisant intervenir la radiation solaire, on enlève tout l'hydrogène, et l'on obtient l'*éther méthylique perchloré*, qui a pour formule C^2Cl^3O. Ce corps est liquide, très-volatil. Sa densité est égale à 1,594. Il bout vers 100°; sa densité de vapeur est de 4,670. Il est à remarquer que la molécule de ce composé diffère de celle des corps précédents en ce que sa formule représente 4 volumes.

(M. Regnault.)

L'éther méthylique produit avec l'éther vinique, ainsi que nous l'avons déjà fait remarquer, une combinaison qui a pour formule C^2H^3O,C^4H^5O.

(M. Williamson.)

Préparation. — On prépare l'éther méthylique en distillant un mélange de volumes égaux d'acide sulfurique et d'esprit de bois. On obtient ainsi un gaz qui est toujours mélangé d'acide carbonique et d'acide sulfureux; on le purifie en le traitant par la potasse.

ACIDE SULFOMÉTHYLIQUE. $C^2H^3O^7S^2,HO = C^2H^3O,(SO^3)^2,HO$.

C^2	150,00		10,71
H^3	37,50		2,67
O^7	700,00		50,00
S^2	400,00		28,00
HO	112,50		8,62
	1400,00		100,00

L'acide sulfométhylique est liquide, sirupeux, incolore ; il peut cristalliser en aiguilles fines ; il se décompose par l'ébullition en esprit de bois et en acide sulfurique; il forme, avec les bases, des sels solubles et cristallisables, qui sont représentés d'une manière générale par $MO,C^2H^3O,(SO^3)^2$.

Pour préparer l'acide sulfométhylique, on porte à l'ébullition un mélange formé de parties égales d'acide sulfurique et d'esprit de bois ; on sature la liqueur par du carbonate de baryte, et l'on fait cristalliser le sulfométhylate de baryte. Ce sel, traité par l'acide sulfurique, donne l'acide sulfométhylique.

ACIDE CARBOMÉTHYLIQUE. $C^4H^3O^5,HO = C^2H^3O,(CO^2)^2,HO$.

C^4	300,00		31,57
H^3	37,50		3,94
O^5	500,00		52,63
HO	112,50		11,86
	950,00		100,00

Cet acide n'a pas encore été isolé, mais on connaît le carbométhylate de baryte $BaO,C^2H^3O,(CO^2)^2$.

Pour obtenir ce sel, on fait passer un courant d'acide carbonique sec à travers une dissolution de baryte dans l'esprit de bois anhydre.

Le carbométhylate de baryte est cristallin, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'esprit de bois.

La dissolution de carbométhylate de baryte se décompose spontanément, dégage de l'acide carbonique, et dépose du carbonate de baryte.

(MM. Dumas et Péligot.)

ACIDE TARTROMÉTHYLIQUE. $C^{10}H^7O^{11},HO = C^2H^3O,C^8H^4O^{10},HO$.

C^{10}	750,00		36,58
H^7	87,50		4,26
O^{11}	1100,00		53,65
HO	112,50		5,51
	2050,00		100,00

L'acide tartrométhylique forme des prismes blancs, d'une saveur

acide, très-solubles dans l'eau, l'alcool, l'esprit de bois, et peu solubles dans l'éther.

Cet acide se décompose en esprit de bois et en acide tartrique, par un contact prolongé avec l'eau bouillante.

Pour l'obtenir, on dissout de l'acide tartrique dans l'esprit de bois. La liqueur est évaporée à une douce chaleur jusqu'à consistance sirupeuse. On reprend le résidu par l'eau et l'on concentre la dissolution au-dessous de 100°. Le liquide, redevenu sirupeux, est abandonné à lui-même; il ne tarde pas à déposer de beaux cristaux d'acide tartrométhylique.

Les tartrométhylates ont pour formule générale : $MO,C^2H^3O,C^8H^4O^{10}$.

L'eau bouillante dédouble les tartrométhylates en tartrates et en esprit de bois.

ACIDE PARATARTROMÉTHYLIQUE. $C^2H^3O,C^8H^4O^{10},HO$.

L'acide paratartrométhylique forme des prismes rhomboïdaux solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

La dissolution aqueuse d'acide paratartrométhylique se décompose par une ébullition prolongée, en esprit de bois et en acide paratartrique.

On obtient l'acide paratartrométhylique comme l'acide tartrométhylique.

Le paratartrométhylate de baryte a pour formule $BaO,C^2H^3O,C^8H^4O^{10},4HO$.

ACIDE CITROMONOMÉTHYLIQUE. $C^2H^3O,C^{12}H^5O^{11},2HO$.

L'acide citromonométhylique qui se produit toujours en proportions variables en même temps que l'acide citrobiméthylique, peut être aisément séparé, soit de ce dernier, soit de l'acide citrique; car le citromonométhylate de chaux est très-soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool, tandis que le citrobiméthylate de chaux se dissout très-bien dans ce dernier liquide.

ACIDE CITROBIMÉTHYLIQUE. $C^{16}H^{11}O^{13},3HO = (C^2H^3O)^2,C^{12}H^5O^{11},3HO$.

C^{16}	1200,00		40,33
H^{11}	137,50		4,62
O^{13}	1300,00		43,69
$(HO)^3$	337,50		11,36
	2975,00		100,00

Propriétés. — L'acide citrobiméthylique cristallise en prismes; sa saveur est franchement acide. L'eau le décompose lentement; les alcalis l'altèrent avec rapidité. Il est soluble dans 30 parties d'eau à 15°, plus soluble à chaud.

Les citrobiméthylates de potasse, de soude, de baryte et de plomb sont

très-solubles et cristallisent difficilement. En mélangeant le citrobiméthylate de soude avec du sulfate de cuivre, on obtient du citrobiméthylate de cuivre, peu soluble et bien cristallisé.

PRÉPARATION. — On produit l'acide citrobiméthylique en mélangeant des parties égales d'acide citrique, d'esprit de bois et d'acide chlorhydrique ordinaire. Au bout de quelques heures, la liqueur se prend en une masse presque entièrement formée d'acide citrobiméthylique. Outre l'éther acide, il se forme toujours des quantités variables d'éther neutre. Pour purifier l'acide, on le neutralise par du carbonate de soude et l'on traite la liqueur filtrée par l'acide chlorhydrique. L'acide citrobiméthylique se trouve alors isolé et se précipite en poudre cristalline. Une ou deux cristallisations dans l'eau suffisent pour le purifier.

(M. DEMONDÉSIR.)

ACIDE MÉTHYLOXANTHIQUE. $C^4H^3OS^4,HO = C^2H^3O,(CS^2)^2,HO$.

C^4	300,00		22,22
H^3	37,50		2,77
O	100,00		7,47
S^4	800,00		59,25
HO	112,50		8,29
	1350,00		100,00

L'acide méthyloxanthique n'a pas encore été isolé; mais on connaît le méthyloxanthate de potasse $KO,C^2H^3O,(CS^2)^2$.

Ce sel cristallise en fibres soyeuses. On l'obtient en faisant réagir du sulfure de carbone sur de la potasse dissoute dans de l'esprit de bois.

Nous donnerons ici la liste des principaux acides méthyliques :

Acide carbométhylique	$C^2H^3O,(CO^2)^2,HO$ (M. DUMAS et PÉLIGOT).
Acide carbamométhylique	$C^2H^3O,C^2H^2AzH^2$ (M. DUMAS et PÉLIGOT).
Acide oxamométhylique	$C^2H^3O,C^4H^2AzO^5$ (M. WURTZ).
Acide méthyloxanthique	$C^2H^3O,(CS^2)^2,HO$ (M. DUMAS et PÉLIGOT).
Acide tartrométhylique	$C^2H^3O,C^8H^4O^{10},HO$ (GUÉRIN VARRY).
Acide paratartrométhylique	$C^2H^3O,C^8H^4O^{10},HO$ (GUÉRIN VARRY).
Acide citromonométhylique	$C^2H^3O,(HO)^2,C^{12}H^5O^{11}$ (M. DEMONDÉSIR).
Acide citrobiméthylique	$(C^2H^3O)^2,HO,C^{12}H^5O^{11},2HO$ (M. DEMONDÉSIR).
Acide sulfoxyphosphométhylique	C^2H^3O,PhS^2O^3,HO (M. CLOEZ).
Acide sulfométhylique	$C^2H^3O(SO^3)^2,HO$.

ÉTHERS A HYDRACIDES.

ÉTHER MÉTHYLCHLORHYDRIQUE, CHLORHYDRATE DE MÉTHYLÈNE.

C^2H^3Cl.

C^2	150,00		23,78
H^3	37,50		5,94
Cl	443,20		70,28
	630,70		100,00

On nomme quelquefois cet éther *chlorure de méthyle.*

PROPRIÉTÉS.— Le chlorhydrate de méthylène est gazeux à la température ordinaire, d'une odeur éthérée, d'une saveur sucrée ; l'eau en dissout deux fois et demie son volume à 16°. Il brûle avec une belle flamme verte : les produits de sa combustion précipitent l'azotate d'argent. Sa densité de vapeur est 1,7378. Sa formule représente 4 volumes. Il ne se liquéfie pas à — 18°. Sous l'influence du chlore, cet éther se transforme d'abord en un premier corps, qui a pour formule $C^2H^2Cl^2$: c'est le *chlorhydrate de méthylène monochloré.* La densité de cet éther à 18° est égale à 1,344. Il bout à 30°,5 ; sa densité de vapeur est 3,012; sa formule représente 4 volumes de vapeur. (M. REGNAULT.)

Par l'action du chlore, le chlorhydrate de méthylène monochloré se convertit en *chlorhydrate de méthylène bichloré* C^2HCl^3. Ce composé n'est autre chose que le *chloroforme* qui se produit dans un grand nombre de circonstances, mais qui dérive très-simplement par substitution de l'éther chlorhydrique de l'esprit de bois, dans lequel 2 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 2 équivalents de chlore.

On obtient, comme produit final de la réaction du chlore sur le chlorhydrate de méthylène, un nouveau composé, le *chlorhydrate de méthylène perchloré.* Ce composé a pour formule C^2Cl^4. C'est donc un nouveau chlorure de carbone. On le débarrasse de l'excès de chlore qu'il contient en l'agitant avec du mercure. Il est liquide. Sa densité est égale à 1,799. Il bout à 78° ; sa densité de vapeur est 5,245 ; son équivalent représente 4 volumes.

Ce chlorure de carbone se décompose sous l'influence de la chaleur en deux chlorures de carbone qui ont pour formules CCl et CCl^3.

PRÉPARATION. — On prépare le chlorhydrate de méthylène en distillant du sulfate de méthylène avec du sel marin. Comme il est mélangé à de l'acide sulfureux, on peut le recueillir sur l'eau, qui n'en dissout que de petites quantités, et qui le débarrasse de l'acide sulfureux.

ACTION DU PHOSPHURE DE CALCIUM SUR L'ÉTHER MÉTHYLCHLORHYDRIQUE.

Lorsqu'on fait passer un courant d'éther méthylchlorhydrique sur du phosphure de calcium chauffé à 180°, on obtient plusieurs composés liquides et solides qui renferment du phosphore au nombre de leurs éléments, et qui peuvent être considérés comme des combinaisons de méthylène C^2H^2 avec les divers phosphures d'hydrogène :

Le phosphure solide Ph^2H s'unit à 1 éq. de méthylène, et donne le composé $C^2H^4Ph^2$.
Le phosphure liquide PhH^2 s'unit à 2 éq. de méthylène, et donne le composé C^4H^6Ph.
Le phosphure gazeux PhH^3 s'unit à 3 éq. de méthylène, et donne le composé C^6H^9Ph.

Le composé $C^2H^4Ph^2$ est solide, jaune, inodore, insoluble dans l'eau.

Le composé C^4H^6Ph est une véritable base organique phosphorée. Il est liquide, fétide, spontanément inflammable, incolore, insoluble dans l'eau ; il bout à 250°. Conservé dans un flacon mal bouché, il absorbe lentement l'oxygène et se transforme en une matière cristallisable acide.

Le même composé forme, avec la plupart des acides, des sels bien définis et cristallisables. Le chlorhydrate C^4H^6Ph,HCl cristallise et peut absorber directement un nouvel équivalent d'acide chlorhydrique en devenant liquide. Sous l'influence d'un excès considérable d'acide chlorhydrique, il se convertit en chlorhydrate du composé C^6H^9Ph qui est un nouvel alcali phosphoré, et en un corps jaune qui a pour formule : Ph^2H,C^2H^2. (M. P. THENARD.)

ÉTHER MÉTHYLBROMHYDRIQUE, BROMHYDRATE DE MÉTHYLÈNE, C^2H^3Br.

C^2	150,00		12,63
H^3	37,50		3,15
Br	1000,00		84,22
	1187,50		100,00

L'éther bromhydrique de l'esprit de bois est incolore. Il bout à environ 13°, sous une pression de $0^m,759$. Il a une odeur pénétrante et un peu alliacée.

On l'obtient en faisant réagir le brôme sur l'esprit de bois en présence du phosphore.

M. Is. Pierre conseille de mêler à une température de 5° ou 6°, 50 parties de brôme, 200 d'esprit de bois incolore du commerce et 7 de phosphore. La température s'élève spontanément, et bientôt le phosphore fond. On refroidit le mélange, on décante et l'on distille le liquide avec beaucoup de précautions.

ÉTHER MÉTHYLIODHYDRIQUE, IODHYDRATE DE MÉTHYLÈNE. C^2H^3I.

C^2	150,00		8,45
H^3	37,50		2,11
I	1586,00		89,44
	1773,50		100,00

Cet éther est liquide, incolore. Sa densité est égale à 2,237. Il bout à 50°. Sa vapeur irrite vivement les yeux.

L'éther iodhydrique de l'esprit de bois, traité par un courant de chlore, donne de l'éther chlorhydrique de l'esprit de bois parfaitement pur. (M. PIERRE.)

L'iodhydrate de méthylène, chauffé en présence du zinc dans un tube scellé à la lampe, donne du méthyle, du zinc-méthyle et de l'iodure de zinc.

$$\underbrace{3(C^2H^3I)}_{\text{Éther iodhydrique de l'esprit de bois.}} + 4Zn = \underbrace{ZnC^2H^3}_{\text{Zinc-méthyle.}} + \underbrace{2C^2H^3}_{\text{Méthyle.}} + \underbrace{3ZnI}_{\text{Iodure de zinc.}}$$

(M. FRANKLAND.)

Une dissolution aqueuse d'ammoniaque, en réagissant à 150° sur l'iodhydrate de méthylène, produit de l'iodhydrate d'ammoniaque, de l'iodhydrate de méthyliaque, de l'iodhydrate de biméthyliaque, de l'iodhydrate de triméthyliaque et de l'iodure de tétraméthylammonium. (M. HOFMANN.)

On prépare l'iodhydrate de méthylène en distillant un mélange formé de 15 parties d'esprit de bois, 8 parties d'iode et 1 partie de phosphore.

ÉTHER MÉTHYLFLUORHYDRIQUE, FLUORHYDRATE DE MÉTHYLÈNE. C^2H^3Fl.

C^2	150,00		35,46
H^3	37,50		8,86
Fl	235,43		55,68
	422,93		100,00

On obtient cet éther en distillant du sulfate de méthylène avec du fluorure de potassium. L'éther fluorhydrique de l'esprit de bois, ou fluorhydrate de méthylène, est gazeux à la température ordinaire. Sa densité est égale à 1,086. Il est incolore et inflammable ; il brûle avec une flamme bleue ; l'eau en dissout une fois et demie son volume.

ÉTHER MÉTHYLCYANHYDRIQUE, CYANHYDRATE DE MÉTHYLÈNE, $C^4H^3Az = C^2H^3Cy$.

C^4.....	300,00	.....	58,53
H^3.....	37,50	.....	7,31
Az.....	175,00	.....	34,16
	512,50		100,00

Le cyanhydrate de méthylène est huileux. Il bout à 77° ; la densité de sa vapeur est égale à 1,45.

Cet éther s'obtient : 1° en faisant réagir le cyanure de potassium sec sur le sulfate de méthylène pur ; 2° en mettant l'acétate d'ammoniaque ou l'acétamide en contact avec l'acide phosphorique anhydre.

Par l'action d'une solution bouillante de potasse, le cyanhydrate de méthylène régénère l'acide acétique :

$$C^4H^3Az + KO + 4HO = KO,C^4H^3O^3 + HO + AzH^3.$$

(MM. Dumas, Malaguti et Leblanc.)

ÉTHER MÉTHYLSULFHYDRIQUE, SULFHYDRATE DE MÉTHYLÈNE, MONOSULFURE DE MÉTHYLE. C^2H^3S.

C^2.....	150,00	.....	38,70
H^3.....	37,50	.....	9,67
S.....	200,00	.....	51,63
	387,50		100,00

Le sulfhydrate de méthylène se prépare en faisant passer du chlorhydrate de méthylène dans une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium. En chauffant ensuite la liqueur, on obtient à la distillation un liquide très-fluide qui est l'éther sulfhydrique de l'esprit de bois ou éther méthylsulfhydrique. Sa densité est égale à 0,845. Il bout à 41° ; sa densité de vapeur est égale à 2,115 ; son équivalent ne représente que 2 volumes.

On a pu obtenir le mercaptan du méthylène en faisant passer du chlorhydrate de méthylène dans du sulfhydrate de sulfure de potassium dissous dans l'alcool. Ce composé est représenté par C^2H^3S,HS.

(M. Gregory.)

Le chlore attaque facilement le sulfhydrate de méthylène, et donne par la substitution successive d'équivalents de chlore aux équivalents d'hydrogène qu'il renferme une série de corps chlorés représentés par la formule suivante : C^2H^2ClS, C^2HCl^2S, C^2Cl^3S, et enfin, par la substitution du chlore au soufre, C^2Cl^4. (M. Regnault, A. Riche.)

Lorsqu'on remplace, dans la préparation du sulfhydrate de méthylène,

le monosulfure de potassium par des polysulfures, on obtient le composé $C^2H^3S^2$.

En employant un persulfure en excès, on obtient finalement le corps $C^2H^3S^3$.

M. Cahours a préparé l'*éther méthylosulfocyanhydrique*, qui a pour formule $C^2H^3S^2Cy$.

Par l'action de l'acide azotique sur le bisulfure de méthyle (CAHOURS) et sur l'éther sulfocyanhydrique de l'esprit de bois (MUSPRATT), on obtient un acide qui a pour formule $C^2H^3O,(SO^2)^2,HO$, et qu'on peut appeler *acide sulfométhylolique*.

L'acide sulfométhylolique est huileux. Il forme avec les bases des sels solubles dans l'eau et cristallisables.

La réaction du chlore sur le sulfure de carbone en présence de l'eau fournit un composé C^2Cl^4,SO^2, qui peut se métamorphoser en C^2Cl^3, HSO^2.

Ces corps, traités par la potasse caustique, donnent les deux acides :

Acide sulfométhylolique trichloré.....	$C^2Cl^3O,(SO^2)^2,HO$.
Acide sulfométhylolique bichloré.....	$C^2Cl^2HO,(SO^2)^2,HO$.

Si l'on fait réagir du zinc sur l'acide sulfométhylolique trichloré, il se transforme en acide sulfométhylolique bichloré. Par l'action du zinc sur l'acide sulfométhylolique bichloré, on obtient l'*acide sulfométhylolique monochloré* $C^2ClH^2O,(SO^2)^2,HO$.

Enfin, en traitant le sulfométhylolate de potasse trichloré par l'amalgame de potassium, on obtient l'*acide sulfométhylolique* identique avec celui qui résulte de l'action de l'acide azotique sur le bisulfure de méthyle, sur l'éther cyanhydrique de l'esprit de bois et sur le mercaptan méthylique. (M. KOLBE.)

MERCAPTAN MÉTHYLIQUE.

Le mercaptan méthylique, indiqué pour la première fois par MM. Dumas et Péligot, s'obtient en distillant le sulfométhylate de potasse ou de chaux avec un sulfhydrate, après avoir mis une dissolution étendue de potasse dans le récipient, qu'il faut maintenir aussi froid que possible. La liqueur qui passe, ne se mêle pas avec la dissolution de potasse; on l'en sépare et on la distille sur du chlorure de calcium. Elle a une odeur semblable à celle de la combinaison éthylique, mais plus désagréable. Elle est très-volatile, et bout à + 21°. Elle produit un précipité jaune dans une dissolution d'acétate de plomb. Elle présente beaucoup d'affinité pour le bioxyde de mercure, et produit ainsi une combinaison incolore et soluble dans l'alcool : sa solution saturée à la température de l'ébullition, la laisse déposer, par le refroidissement, sous la forme de cristaux feuilletés, blancs, éclatants, qui ne fondent pas à + 100°.

(M. GREGORY.)

BISULFURE DE MÉTHYLE.

Le bisulfure de méthyle peut être obtenu avec une égale facilité, soit en faisant passer un courant d'éther méthylchlorhydrique dans une dissolution alcoolique de bisulfure de potassium, soit en distillant un mélange de deux dissolutions concentrées de bisulfure de potassium et de sulfométhylate de chaux. On obtient, dans les deux cas, un liquide limpide, légèrement jaunâtre, qui commence à bouillir vers 110° à 112°, et dont le point d'ébullition finit par s'élever jusqu'à 160° à 170°.

Si le bisulfure alcalin dont on fait usage est bien pur, la majeure partie du liquide distille entre 110° et 120°. En mettant à part ce produit, le séchant sur du chlorure de calcium, et lui faisant subir une ou deux rectifications ménagées, on obtient un liquide qui bout entre 116° et 118°.

Le bisulfure de méthyle ainsi obtenu est, à l'état de pureté, un liquide incolore, parfaitement limpide, réfractant fortement la lumière, et doué d'une odeur d'oignon insupportable et surtout très-tenace. Sa densité est de 1,046 à la température de 18°. Il est à peine soluble dans l'eau, à laquelle il communique toutefois l'odeur qui lui est essentielle : l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Il bout entre 116° et 118°. Par l'approche d'un corps en ignition, il s'enflamme et brûle avec une flamme bleue, en répandant une forte odeur d'acide sulfureux.

Le chlore réagit avec énergie sur ce produit et donne les divers produits suivants dérivés par substitution : $C^2H^3ClS^2$, C^2Cl^3S. (M. A. Rᴄʜᴇ.)

Le brôme agit également sur le bisulfure d'éthyle, en formant des produits dérivés par substitution.

L'acide azotique très-étendu n'attaque pas sensiblement à froid le bisulfure de méthyle ; il n'en est pas de même de l'acide azotique de concentration moyenne. Dans ce cas, l'action est très-vive : une certaine quantité d'acide sulfurique prend naissance, en même temps qu'il se produit un acide particulier susceptible de former avec la potasse un sel qui cristallise en longues aiguilles asbestoïdes, et, avec la baryte, un sel qui cristallise en tables incolores, douées de beaucoup d'éclat. Il forme également, avec la strontiane, la chaux et l'oxyde de plomb, des sels solubles et cristallisables.

L'acide sulfurique concentré dissout à froid le bisulfure de méthyle et le décompose à chaud.

Le bisulfure de méthyle, chauffé dans une cornue avec une dissolution concentrée de potasse, distille sans paraître éprouver aucune altération.

Lorsqu'on remplace le bisulfure de potassium par le persulfure de ce métal, dans la préparation précédente, on obtient encore une quantité notable de bisulfure de méthyle ; mais il distille en dernier lieu, vers 200° environ, du *trisulfure de méthyle* $C^2H^3S^3$, de couleur ambrée, qui se comporte avec l'acide azotique et le chlore comme le précédent.

ÉTHER MÉTHYLSULFOCYANHYDRIQUE.

En distillant un mélange de parties égales de sulfocyanure de potassium et de sulfométhylate de chaux, employés tous deux en dissolution concentrée, il passe, avec la vapeur d'eau, un liquide jaunâtre pesant, qui, après avoir été desséché sur du chlorure de calcium, présente un point d'ébullition sensiblement fixe : les $\frac{9}{10}$ du produit passent entre 132° et 133°; pour les dernières portions, la température peut s'élever jusqu'à 137° à 138°.

La préparation de ce produit est difficile à conduire en raison des nombreux soubresauts du liquide, qui déterminent souvent des projections. Il faut avoir soin de chauffer lentement, et employer des cornues dont la capacité doit être au moins décuple de celle du mélange. L'éther méthylsulfocyanhydrique, purifié par la digestion sur du chlorure de calcium et par la rectification, est un liquide incolore et très-limpide. Il possède une odeur alliacée : sa vapeur est incommode; elle étourdit. Il bout régulièrement entre 132° et 133°. Sa densité est de 1,115 à la température de 16°. L'eau le dissout en très-faible proportion et en acquiert néanmoins l'odeur.

L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

Le chlore l'attaque très-lentement à la lumière diffuse en produisant de beaux cristaux de chlorure de cyanogène solide; il se forme en outre du chlorure de soufre et du chlorure de carbone C^2Cl^4. (M. A. Rᴄʜᴇ.)

La potasse attaque à peine à froid l'éther méthylsulfocyanhydrique. Une dissolution alcoolique de potasse le décompose à chaud, en donnant naissance à de l'ammoniaque et à du bisulfure de méthyle; on retrouve, dans le résidu, du cyanure de potassium et du carbonate de potasse.

L'ammoniaque liquide l'altère assez promptement : en donnant naissance à une matière brune, analogue à l'ulmine, et à une substance blanche cristallisée; cette dernière ne se forme qu'en petite proportion.

L'éther méthylsulfocyanhydrique, chauffé avec une dissolution alcoolique de sulfure de potassium, se décompose : il se produit du bisulfure de méthyle et du sulfocyanure de potassium.

L'acide azotique de concentration moyenne le dissout à chaud : il se sépare tout entier par le refroidissement.

ÉTHER MÉTHYLSULFOCARBONIQUE.

Lorsqu'on dissout du sulfocarbométhylate de potasse dans l'esprit de bois, et qu'on ajoute à ce liquide de l'iode en poudre fine, la température s'élève, et, si l'on n'a pas soin de bien refroidir, on observe un dégagement gazeux abondant. Le gaz recueilli possède une odeur d'acide sulfhydrique assez prononcée : agité avec une dissolution d'acétate de

plomb, il la colore fortement en noir; une dissolution aqueuse de potasse n'en absorbe qu'une faible proportion et laisse un résidu gazeux, incolore, inodore, brûlant avec une flamme bleue, et précipitant alors abondamment l'eau de chaux, caractères qui appartiennent évidemment à l'oxyde de carbone. Il se sépare, en outre, de l'iodure de potassium, du soufre parfaitement cristallisé et une huile brune pesante qui, purifiée par deux ou trois distillations, donne de l'éther méthylsulfocarbonique entièrement pur.

L'éther méthylsulfocarbonique, obtenu par la méthode que nous venons de décrire et purifié par la distillation, présente les propriétés suivantes. Il a l'aspect d'un liquide très-mobile, de couleur légèrement ambrée, plus pesant que l'eau : sa densité est de 1,143 à la température de 15°. Il bout vers 170° à 172° et distille sans altération. Son odeur est excessivement forte, tenace, et présente quelque chose d'aromatique. Cet éther, refroidi à quelques degrés au-dessous de zéro, ne se solidifie pas. Sa vapeur s'enflamme par l'approche d'un corps en ignition et brûle avec une flamme claire et lumineuse, en répandant une forte odeur d'acide sulfureux.

Lorsqu'on fait digérer une petite quantité de cet éther dans une dissolution alcoolique de potasse, et qu'on abandonne le mélange à lui-même pendant quelques heures, on voit se précipiter peu à peu une poudre blanche, qui n'est autre que du carbonate de potasse; l'alcool retient en dissolution du mercaptan méthylique facile à reconnaître par son action sur les oxydes de plomb, d'or et de mercure. Si l'on abandonne le mélange à lui-même pendant quelques heures, il se forme, en outre, du sulfocarbométhylate de potasse.

L'éther méthylsulfocarbonique est attaqué par le chlore, même à la lumière diffuse, en produisant une substance très-nettement cristallisée, d'une couleur jaune d'ambre. Sous l'influence d'un excès de chlore et de la radiation solaire, les cristaux disparaissent pour faire place à un liquide jaunâtre; en épuisant l'action, il se dépose sur les parois du vase des cristaux aiguillés. (M. Cahours.)

SULFOCARBONATE DE SULFURE DE MÉTHYLE.

La combinaison du sulfure de carbone avec le monosulfure de méthyle peut être obtenue en mélangeant une dissolution concentrée de sulfométhylate de chaux avec une dissolution également concentrée de sulfocarbonate de sulfure de potassium; on introduit ce mélange dans une cornue munie d'un récipient bitubulé, puis on chauffe doucement le vase distillatoire. On recueille alors, dans le récipient, un liquide jaunâtre, huileux, pesant; ce liquide se précipite au fond de l'eau qui passe en même temps à la distillation. Si l'on rectifie cette matière huileuse, après l'avoir séchée sur du chlorure de calcium, on observe que son point d'ébullition n'est pas fixe; mais la partie qui distille vers 200°, est la plus

abondante. En soumettant ce liquide à deux ou trois rectifications ménagées, on obtient un produit sensiblement pur. Le liquide, ainsi purifié, possède une couleur jaunâtre; sa densité est de 1,159 à la température de 18°. Il bout vers 204° à 205°; il est à peine soluble dans l'eau; l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

Le brôme réagit très-vivement sur cette substance, et la transforme entièrement en une matière cristallisée, de couleur orangée, qui présente la plus parfaite ressemblance avec le bichromate de potasse; celle-ci ne se dissout ni dans l'eau, ni dans l'alcool. L'éther la dissout à peine: la dissolution, évaporée dans le vide à la température ordinaire, l'abandonne sous forme de fines aiguilles, d'un jaune orangé, qui présentent beaucoup d'éclat. Ce produit résulte de la substitution d'une molécule de brôme à une molécule d'hydrogène.

Le chlore attaque vivement le sulfocarbonate de sulfure de méthyle, en donnant des produits dérivés par substitution.

L'acide azotique, de concentration moyenne, l'attaque avec l'aide de la chaleur, en dégageant d'abondantes vapeurs rutilantes et donnant naissance à une forte proportion d'acide sulfurique.

Une dissolution alcoolique de potasse le décompose en produisant du xanthate de potasse et une huile pesante qui paraît être du bisulfure de méthyle.

L'acide sulfurique concentré le dissout; l'eau le précipite de cette dissolution. (M. CAHOURS.)

ÉTHER MÉTHYLTELLURHYDRIQUE. C^2H^3Te.

L'éther méthyltellurhydrique est une combinaison bien remarquable en ce qu'elle se comporte comme un corps simple, comme un véritable radical organométallique.

L'éther méthyltellurhydrique ou tellurométhyle est un liquide d'une couleur jaune rougeâtre, très-mobile, plus pesant que l'eau et d'une odeur alliacée très-déplaisante; son point d'ébullition est à 80°. A l'état gazeux, il a une couleur jaune comme le tellure gazeux même; il brûle avec une flamme d'un blanc bleuâtre, en répandant d'épaisses fumées d'acide tellureux.

On l'obtient facilement en soumettant à la distillation les solutions mêlées de tellurure de potassium et de sulfométhylate de baryte.

Le tellurométhyle, comme le telluréthyle, se combine avec 1 équivalent d'oxygène, de chlore, de brome ou d'iode.

Oxyde de tellurométhyle C^2H^3TeO. — L'oxyde de tellurométhyle se présente sous la forme d'une masse blanche, cristalline, sans odeur, mais d'un goût très-désagréable. A l'air, il se liquéfie comme la potasse en attirant de l'eau et de l'acide carbonique; il bleuit parfaitement le

papier rouge de tournesol. Ces propriétés basiques sont si énergiques, qu'il dégage l'ammoniaque du chlorure d'ammonium et qu'il décompose les sels de cuivre. L'acide sulfureux le réduit, en séparant sous forme de gouttelettes huileuses le radical caractérisé par sa mauvaise odeur. On obtient aisément cet oxyde en décomposant le chlorure ou l'iodure de tellurométhyle par l'oxyde d'argent mêlé avec de l'eau.

Chlorure de tellurométhyle, C^2H^3TeCl. — Le chlorure de tellurométhyle s'obtient en versant de l'acide chlorhydrique dans la dissolution de l'azotate. Ce sel se présente sous la forme d'un précipité volumineux, blanc et semblable au chlorure de plomb; en chauffant le liquide, il se dissout et se dépose ensuite par le refroidissement, sous forme de prismes transparents. Ce chlorure fond à 97°,5 : il ne paraît pas être volatil sans décomposition, quoiqu'il ait une faible odeur alliacée. Traité par l'ammoniaque, il produit du chlorure d'ammonium et de l'*oxychlorure de tellurométhyle*, $C^2H^3TeO + C^2H^3TeCl$, cristallisé.

Bromure de tellurométhyle, C^2H^3TeBr. — Le bromure de tellurométhyle ressemble parfaitement au chlorure, avec lequel il paraît être isomorphe; son point de fusion est à 89°.

Iodure de tellurométhyle, C^2H^3TeI. — Si l'on verse dans la dissolution de l'azotate d'oxyde de tellurométhyle ou du chlorure de tellurométhyle, de l'acide iodhydrique incolore ou une dissolution d'iodure de potassium, il se forme un précipité d'une couleur jaune très-belle, mais qui, après quelques moments, prend une couleur rouge de cinabre. En mêlant les dissolutions chaudes, il devient immédiatement rouge et cristallisé. La substance ainsi obtenue est l'iodure de tellurométhyle.

L'iodure de tellurométhyle est très-peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau chaude et surtout dans l'alcool; par le refroidissement, il se précipite de ses dissolutions, et se dépose en petits cristaux brillants, d'une belle couleur rouge.

En mêlant sa dissolution alcoolique refroidie avec de l'eau, il est précipité sous la modification jaune; mais au bout de quelques minutes, un mouvement moléculaire s'opère dans le précipité, qui est bientôt entièrement changé en petits cristaux de couleur rouge. Il est donc évident que ce corps, semblable au biiodure de mercure, peut exister sous deux formes, une jaune et une rouge, accompagnées sans doute d'une dimorphie. Toutefois cette dernière hypothèse n'a pu être vérifiée : en effet, il n'a pas été possible de fixer l'iodure de tellurométhyle et de l'obtenir cristallisé sous la modification jaune. Il ne supporte pas la fusion sans se décomposer; il se change déjà à 130° en iodure noir de tellure. (MM. Wœhler et Dean.)

Sulfure de tellurométhyle. — Il paraît exister un sulfure liquide de

tellurométhyle qui se produit en traitant le chlorure de tellurométhyle par l'hydrogène sulfuré, mais cette substance n'a pu encore être suffisamment étudiée. En traitant l'oxyde de tellurométhyle par l'hydrogène sulfuré, il se précipite du soufre, et le tellurométhyle est mis en liberté.

Azotate de tellurométhyle. — Le tellurométhyle, traité par l'acide azotique, se dissout en dégageant du bioxyde d'azote : le liquide tient en dissolution de l'azotate d'oxyde de tellurométhyle. Ce sel est incolore et cristallise en longs prismes très-nets; il sert pour la préparation des autres combinaisons du tellurométhyle.

Sulfate d'oxyde de tellurométhyle, C^2H^3TeO,SO^3. — Le sulfate d'oxyde de tellurométhyle cristallise en gros cubes transparents et très-réguliers; il est très-soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool.

(MM. Wœhler et Dean.)

ÉTHERS A OXACIDES.

ÉTHER MÉTHYLAZOTIQUE, AZOTATE DE MÉTHYLÈNE.

$C^2H^3O^6Az = C^2H^3O,AzO^5$.

C^2	150,00		15,58
H^3	37,50		3,89
O^6	600,00		62,33
Az	175,00		18,20
	962,50		100,00

L'azotate de méthylène est liquide, d'une odeur éthérée. Sa densité est égale à 1,182. Il bout à 66°; sa vapeur, chauffée à 120°, détone violemment.

On l'obtient en mélangeant dans une cornue 1 partie d'azotate de potasse, 2 parties d'acide sulfurique et 1 partie d'esprit de bois; il se produit aussitôt une élévation de température qui détermine la distillation de l'azotate de méthylène.

ÉTHER MÉTHYLSULFURIQUE, SULFATE DE MÉTHYLÈNE.

$C^2H^3O^4S = C^2H^3O,SO^3$.

C^2	150,00		19,04
H^3	37,50		4,76
O^4	400,00		50,79
S	200,00		25,41
	787,50		100,00

Propriétés. — Cet éther est liquide, incolore; son odeur est alliacée. Sa densité à 22° est égale à 1,324. Il bout à 188°; sa densité de vapeur

est égale à 4,3634. Il est formé de volumes égaux d'acide sulfurique et d'éther méthylique condensés en un seul volume ; il se décompose sous l'influence de l'eau en acide sulfométhylique et en esprit de bois ; les alcalis le transforment en sulfométhylate. Le gaz ammoniac réagit sur cet éther et le convertit en une substance cristalline nommée *sulfaméthylane*. Cette substance paraît être l'éther de l'acide sulfamidique $S^2O^5AzH^2,HO$; sa formule serait donc $C^2H^2O,S^2O^5AzH^2$.

(MM. Dumas et Péligot.)

Le sulfate de méthylène, chauffé avec les chlorures, les cyanures, les benzoates et les succinates, donne naissance aux éthers chlorhydrique, cyanhydrique, benzoïque, succinique, etc., de l'esprit de bois.

Préparation. — Le sulfate de méthylène s'obtient en combinant l'acide sulfurique anhydre avec l'éther méthylique. On le prépare ordinairement en distillant 1 partie d'esprit de bois avec 8 ou 10 parties d'acide sulfurique ; on obtient ainsi un liquide qu'on lave avec de l'eau pour le débarrasser de l'acide qu'il contient ; on le rectifie ensuite sur la chaux et sur le chlorure de calcium. (M. Regnault.)

ÉTHERS MÉTHYLBORIQUES, BORATES DE MÉTHYLÈNE.

Lorsqu'on distille l'acide borique fondu et pulvérisé avec de l'esprit de bois anhydre, il se produit un éther borique qui a pour formule : $C^2H^3O,2BO^3$.

Cet éther présente l'aspect d'une masse vitreuse et molle, qui se laisse étirer en fils à la température ordinaire. Il est inflammable et brûle avec une belle flamme verte. Il se décompose au contact de l'eau en acide borique et en esprit de bois.

Le chlorure de bore réagit aussi sur l'esprit de bois, et donne un éther qui a la composition suivante : $3C^2H^3O,BO^3$.

Cet éther est liquide, incolore, d'une odeur pénétrante. Sa densité est égale à 0,955. Il bout à 72° ; la densité de sa vapeur est égale à 3,66. Il prend feu au contact des corps en ignition et brûle avec une flamme verte. L'eau le dédouble en acide borique et en esprit de bois.

(MM. Ebelmen et Bouquet.)

ÉTHER MÉTHYLOXALIQUE, OXALATE DE MÉTHYLÈNE.

$C^4H^3O^4 = C^2H^3O,C^2O^3$.

C^4	300,00		40,70
H^3	37,50		5,10
O^4	400,00		54,20
	737,50		100,00

Propriétés. — L'oxalate de méthylène est blanc et solide. Il cristallise en tables rhomboïdales. Cet éther entre en fusion à 51° et bout à 161°.

L'ammoniaque liquide transforme l'oxalate de méthylène en oxamide, et l'ammoniaque sèche donne naissance à de l'oxaméthylane, qui a pour formule $C^6H^5AzO^6$. On considérait autrefois l'oxaméthylane comme une combinaison d'oxamide et d'oxalate méthylique : $C^2O^2AzH^2,C^2H^3O,C^2O^3$. Mais cette substance paraît être plutôt l'éther méthylique de l'acide oxamique ; sa formule devient donc : C^2H^3O,C^4O^5,AzH^2.

L'oxalate de méthylène, soumis à l'action du chlore, donne d'abord un éther chloré liquide qui a pour formule C^2HCl^2O,C^2O^3 (M. Malaguti). Sous l'influence directe de la lumière solaire, cet éther se convertit en un composé solide et cristallin qui a pour formule C^2Cl^3O,C^2O^3. Ce corps a été étudié particulièrement par M. Cahours, qui a décrit en outre les produits qu'il donne lorsqu'on le traite par l'alcool, l'esprit de bois et l'huile de pomme de terre.

L'action de l'alcool fournit de	l'éther chloroxycarbonique	C^4H^5O,C^2ClO^3.
	et de l'éther oxalique.....	C^4H^5O,C^2O^3.
L'action de l'esprit de bois fournit du	chloroxycarbonate de méthylène.	C^2H^3O,C^2ClO^3.
	et de l'oxalate de méthylène....	C^2H^3O,C^2O^3.
L'action de l'huile de pomme de terre fournit du.....	chloroxycarbonate d'amylène...	$C^{10}H^{11}O,C^2ClO^3$.
	et de l'oxalate d'amylène.....	$C^{10}H^{11}O,C^2O^3$.

Il se dégage en même temps, pendant ces réactions, du gaz chloroxycarbonique.

Préparation. — L'oxalate de méthylène se prépare en distillant 2 parties d'acide sulfurique, 1 partie de bioxalate de potasse et 1 partie d'esprit de bois ; il passe à la distillation sous la forme d'un corps blanc, solide, qui cristallise en tables rhomboïdales. Cet éther entre en fusion à 51° et bout à 161°.

ÉTHER MÉTHYLACÉTIQUE, ACÉTATE DE MÉTHYLÈNE.

$C^6H^6O^4 = C^2H^3O,C^4H^3O^3$.

C^6.....	450,00	.....	48,64
H^6.....	75,00	.....	8,10
O^4.....	400,00	.....	43,26
	925,00		100,00

L'acétate de méthylène se produit en distillant un acétate avec de l'esprit de bois et de l'acide sulfurique. On le trouve en abondance dans les produits de la distillation du bois ; aussi accompagne-t-il souvent l'esprit de bois du commerce. Il est liquide, incolore ; son odeur est éthérée et agréable. Sa densité à 22° est égale à 0,919. Il bout à 58° ;

sa densité de vapeur est égale à 2,563 ; sa formule représente 4 volumes de vapeur.

L'acétate de méthylène, soumis à la double influence du chlore et de la radiation solaire, perd 2 équivalents d'hydrogène qui sont remplacés par 2 équivalents de chlore.

En épuisant l'action du chlore sur l'acétate de méthylène, on obtient le chloracétate de méthylène perchloré, qui a pour formule $C^6Cl^6O^4 = C^2Cl^3O,C^4Cl^3O^3$. Cet éther est identique avec l'éther formique perchloré de l'alcool $C^6Cl^6O^4 = C^4Cl^5O,C^2ClO^3$. On peut donc passer ainsi de la série méthylique à la série alcoolique. (M. Cloez.)

ÉTHER MÉTHYLFORMIQUE, FORMIATE DE MÉTHYLÈNE.

$C^4H^4O^4 = C^2H^3O,C^2HO^3$.

C^4	300,00		40,00
H^4	50,00		6,66
O^4	400,00		53,34
	750,00		100,00

Le formiate de méthylène est liquide, incolore, d'une odeur agréable et moins dense que l'eau. Il entre en ébullition vers 38° ; la densité de sa vapeur est égale à 2,684.

Le chlore attaque le formiate de méthylène, sous l'influence de la radiation solaire, et produit un composé $C^4Cl^4O^4$, qui a reçu le nom de *formiate de méthylène perchloré*. (M. Cahours.)

La potasse convertit le formiate de méthylène en esprit de bois et en formiate de potasse.

On prépare le formiate de méthylène en distillant, au bain-marie, un mélange de formiate de soude et de sulfate de méthylène.

(MM. Dumas et Péligot.)

ÉTHER MÉTHYLTARTRIQUE, TARTRATE DE MÉTHYLÈNE.

$C^{12}H^{10}O^{12} = (C^2H^3O)^2,C^8H^4O^{10}$.

C^{12}	900,00		40,44
H^{10}	125,00		5,61
O^{12}	1200,00		53,95
	2225,00		100,00

Cet éther se prépare comme l'éther tartrique.

ÉTHER MÉTHYLCITRIQUE, CITRATE NEUTRE DE MÉTHYLÈNE.
$C^{18}H^{14}O^{14} = (C^2H^3O)^3,C^{12}H^5O^{11}$.

C^{18}.....	1350,00	.....	46,15
H^{14}.....	175,00	.....	5,98
O^{14}.....	1400,00	.....	47,87
	2925,00		100,00

Le citrate neutre de méthylène cristallise en prismes réunis en groupes rayonnés; il fond vers 75° et se décompose par la distillation. Il est sans odeur; sa saveur est d'abord fraîche, puis amère. Cet éther est assez stable; l'eau le décompose très-lentement, même à chaud. Les alcalis le dédoublent promptement en acide citrique et en esprit de bois. Il est soluble dans 20 parties d'eau à 15°, en toutes proportions au delà de 75°; il est assez soluble dans l'alcool et l'esprit de bois. On l'obtient en saturant de gaz chlorhydrique une dissolution d'acide citrique dans l'esprit de bois, et distillant le mélange. Les premiers produits de la distillation doivent être rejetés; le liquide qui passe ensuite, donne, par une évaporation lente, du citrate de méthylène cristallisé.

Le citrate neutre de méthylène se prépare aussi en faisant dissoudre 1 partie d'acide citrique ordinaire dans 2 parties d'esprit de bois, et en saturant la dissolution de gaz chlorhydrique. L'éther cristallise presque aussitôt en grande abondance. Une ou deux cristallisations dans l'eau suffisent pour le purifier complétement. (M. Saint-Èvre.)

ÉTHER MÉTHYLMUCIQUE, MUCATE DE MÉTHYLÈNE. $(C^2H^3O)^2,C^{12}H^8O^{14}$.

Cet éther forme des prismes à six pans, aplatis, qui s'altèrent à 163°, se dissolvent dans l'eau et l'éther.

On le prépare comme l'éther mucique. (M. Malaguti.)

ÉTHER MÉTHYLCYANURIQUE, CYANURATE DE MÉTHYLÈNE.
$C^{12}H^9O^6Az^3 = (C^2H^3O)^3,C^6Az^3O^3$.

L'éther cyanurique de l'esprit de bois se forme par la distillation du cyanurate de potasse avec le sulfométhylate de potasse. Il est solide, incolore; il se dépose de sa solution alcoolique sous forme de petits cristaux prismatiques; il fond à 140°, se volatilise à 295°. Sa densité de vapeur est égale à 5,98.

ÉTHER MÉTHYLCYANIQUE, CYANATE DE MÉTHYLENE.

$C^4H^3O^2Az = C^2H^3O,C^2AzO.$

C^4.....	300,00	.....	42,10
H^3.....	37,50	.....	5,26
O^2.....	200,00	.....	28,07
Az	175,00	.....	24,57
	712,50		100,00

Cet éther est liquide, très-volatil; il se combine avec l'ammoniaque pour former l'*éther cyanique ammoniacal de l'esprit de bois*, ou *urée acétique* $C^4H^6Az^2O^2$. Ce dernier corps, par l'action de l'eau, dégage de l'acide carbonique et forme la *cyaméthylane* $C^6H^8Az^2O^2$.

L'éther cyanique de l'esprit de bois se décompose par l'action de la potasse et forme du carbonate de potasse et de la *méthyliaque* C^2H^5Az :

$$C^2AzO,C^2H^3O + 2KO + 2HO = 2(KO,CO^2) + C^2H^5Az.$$

L'urée acétique et le cyanurate de méthylène donnent aussi de la méthyliaque par l'action de la potasse.

On obtient le cyanate de méthylène en distillant du cyanate de potasse avec un sulfométhylate alcalin.

ÉTHER MÉTHYLALLOPHANIQUE, ALLOPHANATE DE MÉTHYLÈNE.

L'éther allophanique de l'esprit de bois présente l'aspect d'aiguilles incolores et brillantes, qui sont solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Cet éther est préparé en faisant passer des vapeurs d'acide cyanique dans l'esprit de bois.

ÉTHER MÉTHYLSALICYLIQUE, SALICYLATE DE MÉTHYLÈNE.

En examinant une huile essentielle que l'on vend dans le commerce sous le nom d'*huile de Gaultheria procumbens*, M. Cahours a reconnu que cette huile a la composition de l'éther salicylique de l'esprit de bois; il s'est aperçu en outre que cette huile présente tous les caractères d'un éther; que, dans sa distillation avec un excès de potasse, elle peut régénérer de l'esprit de bois et donner naissance à du salicylate alcalin; il a eu enfin l'heureuse idée de reproduire artificiellement l'huile du *Gaultheria procumbens* en préparant l'éther salicylique du méthylène.

Le salicylate de méthylène est liquide, incolore, d'une odeur agréable; sa densité prise à 10° est égale à 1,10. Il bout à 222°; la densité de sa vapeur est égale à 5,42. Il est peu soluble dans l'eau et se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

On doit, en outre, à M. Cahours une observation très-intéressante sur les propriétés de certains éthers composés. Ce chimiste a reconnu que ces éthers peuvent se combiner avec les bases et présenter les propriétés des acides : le salicylate de méthylène et l'éther salicylique sont dans ce cas.

Nous donnerons, en terminant l'histoire de l'esprit de bois, les formules des principaux composés méthyliques qui font ressortir l'analogie de l'esprit de bois avec l'alcool.

Ether méthylique	C^2H^3O.
Ether méthylique monochloré	C^2H^2ClO.
Ether méthylique bichloré	C^2HCl^2O.
Ether méthylique trichloré	C^2Cl^3O.
Bromhydrate de méthylène	C^2H^3Br.
Chlorhydrate de méthylène	C^2H^3Cl.
Chlorhydrate de méthylène monochloré	$C^2H^2Cl^2$.
Chlorhydrate de méthylène perchloré	C^2Cl^4.
Cyanhydrate de méthylène	C^2H^3Cy.
Fluorhydrate de méthylène	C^2H^3Fl.
Iodhydrate de méthylène	C^2H^3I.
Sélénhydrate de méthylène	C^2H^3Se.
Sulfhydrate de méthylène	C^2H^3S.
Sulfhydrate de méthylène perchloré	C^2Cl^3S.
Mercaptan méthylique	C^2H^3S,HS.
Bisulfure méthylique	$C^2H^3S^2$.
Trisulfure méthylique	$C^2H^3S^3$.
Sulfocyanhydrate de méthylène	$C^2H^3CyS^2$.
Sulfocarbonate méthylique	C^2H^3O,CS^2.
Sulfocarbonate de sulfure méthylique	C^2H^3S,CS^2.
Protoborate méthylique	$(C^2H^3O)^3,BO^3$.
Borate méthylique	$C^2H^3O,2BO^3$.
Chloroxycarbonate méthylique	C^2H^4O,C^2O^3Cl.
Azotite méthylique	C^2H^3O,AzO^3.
Azotate méthylique	$C^2H^3AzO^5$.
Sulfate méthylique	C^2H^3O,SO^3.
Acétate méthylique	$C^2H^3O,C^4H^3O^3$.
Acétate méthylique bichloré	$C^2HCl^2O,C^4H^3O^3$.
Trichloracétate méthylique	$C^2H^3O,C^4Cl^3O^3$.
Trichloracétate méthylique perchloré	$C^2Cl^3O,C^4Cl^2O^3$.
Anisate méthylique	$C^2H^3O,C^{14}H^7O^5$.
Chloranisate méthylique	$C^2H^3O,C^{14}H^6ClO^5$.
Bromanisate méthylique	$C^2H^3O,C^{14}H^6BrO^5$.
Nitranisate méthylique	$C^2H^3O,C^{14}H^6(AzO^4)O^5$.
Benzoate méthylique	$C^2H^3O,C^{14}H^5O^3$.
Butyrate méthylique	$C^2H^3O,C^8H^7O^3$.
Caproate méthylique	$C^2H^3O,C^{12}H^{11}O^3$.

Caprylate méthylique	$C^2H^3O,C^{16}H^{15}O^3$.
Cinnamate méthylique	$C^2H^3O,C^{18}H^7O^3$.
Citrate triméthylique	$(C^2H^3O)^3,C^{12}H^5O^{11}$.
Cyanate méthylique	C^2H^3O,C^2AzO.
Cyanurate méthylique	$(C^2H^3O)^3,C^6Az^3O^3$.
Élaïdate méthylique	$C^2H^3O,C^{36}H^{33}O^3$.
Formiate méthylique	C^2H^3O,C^2HO^3.
Formiate méthylique bichloré	C^2HCl^2O,C^2HO^3.
Formiate méthylique perchloré	C^2Cl^3O,C^2ClO^3.
Margarate méthylique	$C^2H^3O,C^{34}H^{33}O^3$.
Moringate méthylique	$C^2H^3O,C^{30}H^{27}O^3$.
Mucate méthylique	$(C^2H^3O)^2,C^{12}H^8O^{14}$.
Oléate méthylique	$C^2H^3O,C^{36}H^{33}O^3$.
Oxalate méthylique	C^2H^3O,C^2O^3.
Oxalate méthylique bichloré	C^2HCl^2O,C^2O^3.
Oxalate méthylique perchloré	C^2Cl^3O,C^2O^3.
Phénate méthylique (anisol)	$C^2H^3O,C^{12}H^5O$.
Phénate méthylique bichloré	$C^2H^3O,C^{12}H^3Cl^2O$.
Phénate méthylique bromé	$C^2H^3O,C^{12}H^4BrO$.
Phénate méthylique bibromé	$C^2H^3O,C^{12}H^3Br^2O$.
Phénate méthylique nitré	$C^2H^3O,C^{12}H^4(AzO^4)O$.
Phénate méthylique binitré	$C^2H^3O,C^{12}H^3(AzO^4)^2O$.
Phénate méthylique trinitré	$C^2H^3O,C^{12}H^3(AzO^4)^3O$.
Salicylate méthylique	$C^2H^3O,C^{14}H^5O^5$.
Salicylate méthylique monobromé	$C^2H^3O,C^{14}H^4BrO^5$.
Salicylate méthylique bibromé	$C^2H^3O,C^{14}H^3Br^2O^5$.
Salicylate méthylique monochloré	$C^2H^3O,C^{14}H^4ClO^5$.
Salicylate méthylique bichloré	$C^2H^3O,C^{14}H^3Cl^2O^5$.
Salicylate méthylique nitré	$C^2H^3O,C^{14}H^4(AzO^4)O^5$.
Salicylate méthylique binitré	$C^2H^3O,C^{14}H^3(AzO^4)^2O^5$.
Salicylate méthylique trinitré	$C^2H^3O,C^{14}H^2(AzO^4)^3O^5$.
Subérate méthylique	$C^2H^3O,C^8H^6O^3$.
Nitrotoluate méthylique	$C^2H^3O,C^{16}H^6(AzO^4)O^3$.

CHLOROFORME. C^2HCl^3.

C^2	150,00		10,05
H	12,50		0,83
Cl^3	1329,60		89,12
	1492,10		100,00

HISTORIQUE. — Le chloroforme a été découvert presque en même temps par MM. Soubeiran et Liebig.

Les propriétés et la composition du chloroforme ont été principalement déterminées par M. Dumas.

PROPRIÉTÉS. — Le chloroforme est liquide, incolore, d'une odeur éthérée très-agréable, d'une saveur sucrée. Sa densité à 18° est égale

à 1,48. Il bout à 60°,8 ; sa densité de vapeur est 4,2. Il brûle avec une flamme verte. Lorsqu'on le fait passer à travers un tube incandescent, il se décompose en donnant du charbon, de l'acide chlorhydrique et un corps cristallisé en longues aiguilles blanches. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble au contraire dans l'alcool ; le potassium et l'acide sulfurique n'exercent sur lui aucune action.

Le chlore le transforme, sous l'influence des rayons solaires, en chlorure de carbone.

L'hydrogène sulfuré donne avec le chloroforme une combinaison cristalline C^2HCl^3,HS, extrêmement altérable, et d'une odeur alliacée fort désagréable.

Les alcalis convertissent facilement le chloroforme en formiates et en chlorures. Cette réaction est caractéristique.

Le chloroforme est un anesthésique puissant ; il peut remplacer l'éther dans les opérations chirurgicales.

PRÉPARATION. — Le chloroforme se produit dans un grand nombre de circonstances : 1° dans l'action du chlore sur l'hydrogène protocarboné, ou sur le chlorhydrate de méthylène ; 2° dans la réaction des alcalis hydratés sur l'acide trichloracétique ou les trichloracétates $C^4Cl^3O^3,HO = C^2HCl^3 + 2CO^2$; 3° dans la réaction des alcalis sur le chloral :

$$\underbrace{C^4HCl^3O^2}_{\text{Chloral.}} + 2HO = \underbrace{C^2HCl^3}_{\text{Chloroforme.}} + \underbrace{C^2HO^3,HO}_{\text{Acide formique.}}.$$

4° dans l'action des hypochlorites sur l'alcool, l'esprit de bois, l'acétone, etc. ; 5° dans l'action du chlore sur diverses matières organiques.

Le chloroforme est devenu dans ces derniers temps un produit industriel important. Nous reproduisons ici textuellement le procédé qui a été indiqué par MM. Larocque et Huraut pour préparer ce corps avec économie.

On prend 35 à 40 litres d'eau que l'on place dans le bain-marie d'un alambic. On porte cette eau à la température de 40° environ, puis on y délaye d'abord 5 kilogrammes de chaux vive, préalablement délitée, et 10 kilogrammes de chlorure de chaux du commerce ; on y verse ensuite 1 litre 1/2 d'alcool à 85°. Lorsque le mélange est fait, on porte le plus promptement possible à l'ébullition l'eau de la cucurbite. Au bout de quelques minutes, le chapiteau s'échauffe, et lorsque la chaleur a atteint l'extrémité du col, on ralentit le feu ; bientôt la distillation marche rapidement et se continue d'elle-même jusqu'à la fin de l'opération. On sépare alors le chloroforme par les moyens ordinaires ; seulement, comme le recommande M. Soubeiran, au lieu de rejeter les liqueurs qui surnagent le chloroforme, on les conserve pour une opération subséquente que l'on pratique immédiatement. Pour cela, on introduit de nouveau dans le bain-marie, sans rien enlever de ce qui s'y trouve, 10 litres d'eau ; puis,

lorsque la température du liquide est redescendue à 40° environ, on y ajoute 5 kilogrammes de chaux et 10 kilogrammes de chlorure de chaux. Le tout étant mélangé avec soin, on verse la liqueur dont on a séparé le chloroforme, additionnée d'un litre seulement d'alcool; on agite et l'on termine l'opération de la manière indiquée ci-dessus. Avec un alambic d'une capacité suffisante, on peut recommencer une troisième, une quatrième distillation, en employant les mêmes doses de substances et en opérant comme il est dit pour la deuxième opération. Le chloroforme obtenu est purifié par des lavages avec de petites quantités d'eau; on le distille ensuite, après l'avoir agité à plusieurs reprises différentes avec du chlorure de calcium fondu. A la rigueur, on peut se dispenser de l'emploi du chlorure de calcium en distillant au bain-marie le chloroforme bien lavé.

En pratiquant ainsi quatre opérations successives, on obtient généralement avec 4 litres 1/2 ou 3 kilogrammes 825 grammes d'alcool à 85° :

De la 1re	distillation.....	550 grammes de chloroforme.
2e	distillation.....	640
3e	distillation.....	700
4e	distillation.....	730
		2620

BROMOFORME. C^2HBr^3.

Ce composé correspond, comme on le voit, au chloroforme. On l'obtient : 1° en décomposant le bromal par les alcalis; 2° en soumettant l'hydrogène protocarboné à l'action du brôme; 3° en distillant un mélange d'alcool et d'oxybromure de calcium; 4° en faisant agir le brôme sur les citrates de potasse et de soude.

Le bromoforme est liquide. Sa densité est égale à 2,10 : il est donc plus lourd que l'acide sulfurique. Les alcalis le convertissent en formiate et en bromure alcalin.

IODOFORME. C^2HI^3.

L'iodoforme a été obtenu par Serullas en faisant agir du potassium ou de la potasse sur une dissolution alcoolique d'iode.

L'iodoforme est solide, jaune, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool; il se volatilise à 100° et se décompose vers 120°. Il se convertit en formiate sous l'influence d'un excès de potasse. Le chlore le convertit en chloroforme.

L'iodoforme, distillé avec du perchlorure de phosphore, donne un composé représenté par la formule C^2HICl^2. (M. Bouchardat.)

Chauffé avec 3 parties de bisulfure de mercure, l'iodoforme donne naissance à un corps qui a pour formule C^2HS^3. (M. Bouchardat.)

Soumis à l'action d'un courant de cyanogène, l'iodoforme produit un nouveau corps $C^6HI^3Az^2$.

ALCOOL PROPYLIQUE. $C^6H^8O^2$.

C^6	450,00		60,00
H^8	100,00		13,33
O^2	200,00		26,67
	750,00		100,00

Les eaux-de-vie de marcs, soumises à la rectification, laissent pour résidu un mélange complexe de matières volatiles, parmi lesquelles se trouve un alcool particulier, l'*alcool propylique*.

En distillant ce mélange, l'alcool propylique, qui bout à 96°, passe en premier dans le récipient et se trouve séparé des autres substances, dont le point d'ébullition est beaucoup plus élevé.

On purifie cet alcool en le faisant digérer pendant vingt-quatre heures avec du carbonate de potasse, et en le rectifiant ensuite sur la potasse caustique.

L'alcool propylique constitue un liquide entièrement limpide, plus léger que l'eau, d'une odeur de fruits enivrante. Il est très-soluble dans l'eau, sans cependant s'y dissoudre en toutes proportions. Il bout à 96°. Il se combine avec l'acide sulfurique et donne un *acide sulfopropylique* $C^6H^7O,(SO^3)^2,HO$, correspondant par sa composition à l'acide sulfovinique, et peut donner naissance, comme l'alcool et l'esprit de bois, à différents éthers dont quelques-uns seront étudiés plus loin.

(M. CHANCEL.)

On a reproduit, dans ces derniers temps, l'alcool propylique par deux méthodes :

1° Si l'on dirige un courant de propylène dans de l'acide sulfurique concentré, ce gaz est absorbé avec dégagement de chaleur; si l'on étend l'acide avec de l'eau et qu'on distille la liqueur avec du carbonate de potasse, on obtient un liquide possédant toutes les propriétés de l'alcool propylique.

2° Le gaz propylène, abandonné à la température ordinaire sur le mercure au-dessus d'une couche d'acide chlorhydrique fumant, disparaît au bout de quelques semaines. A 100°, dans des tubes fermés, la réaction est beaucoup plus rapide. On obtient ainsi de l'éther propylchlorhydrique :

$$C^6H^6 + HCl = C^6H^7Cl$$

au moyen duquel on peut régénérer l'alcool propylique.

(M. BERTHELOT.)

ACIDE PROPYLSULFURIQUE. — PROPYLSULFATES.

L'acide propylsulfurique s'obtient à l'état de sel de potasse en saturant par le carbonate de potasse le mélange d'acide sulfurique et d'alcool

propylique, étendu d'eau; on évapore à siccité au bain-marie, et l'on reprend le résidu par l'alcool absolu et bouillant qui dissout le *propylsulfate de potasse*. Ce sel se dépose, par le refroidissement, sous la forme de fines aiguilles extrêmement solubles dans l'eau, et anhydres.

(M. CHANCEL.)

Le propylsulfate de potasse peut aussi être obtenu en dissolvant le propylène dans l'acide sulfurique et saturant par le carbonate de potasse.

Le propylsulfate de potasse est très-soluble et très-peu stable : sa solution, même rendue d'abord alcaline, tend sans cesse à devenir acide par l'ébullition. En préparant ce sel, on observe qu'au moment où l'on étend d'eau la solution sulfurique du propylène et où on la sature par le carbonate de potasse, une certaine proportion d'alcool propylique est régénérée. En effet, cette solution, exactement neutralisée, puis distillée dans une cornue, donne tout d'abord une quantité notable de cet alcool avant de devenir acide.

Le *propylsulfate de baryte* s'obtient directement en saturant par le carbonate de baryte une dissolution d'alcool propylique ou de propylène dans l'acide sulfurique.

Le propylsulfate de baryte peut exister à deux états d'hydratation différents.

L'un de ces hydrates, qui a pour formule $S^2O^6,C^6H^7O,BaO + 6HO$, perd dans le vide son eau de cristallisation sans s'altérer. Durant l'évaporation de sa dissolution au bain-marie, il s'acidifie légèrement et noircit même sur les bords de la capsule.

L'autre hydrate correspond au sulfovinate; il a pour formule : $S^2O^6,C^6H^7O,BaO + 2HO$. (M. BERTHELOT.)

ACIDE PROPYLTHIONIQUE. — PROPYLTHIONATES.

Le propylène, comme le gaz oléfiant, s'unit à l'acide sulfurique fumant; le sel calcaire, *propylthionate de chaux*, résultant de cette combinaison, correspond à l'iséthionate de chaux : il est très-déliquescent et ne forme pas non plus d'éther benzoïque.

Un sel, analogue ou identique avec le précédent, s'obtient en neutralisant par la craie la solution acide du propylène, après une ébullition prolongée. Ce sel déliquescent ne forme pas non plus d'éther benzoïque.

Enfin un sel analogue, dénué de cette même faculté, s'obtient en neutralisant par la craie le mélange d'acide sulfurique et d'alcool propylique, après le dégagement du propylène.

Ce caractère distingue l'alcool propylique de l'alcool ordinaire. En effet, le mélange de ce dernier et de l'acide sulfurique, refroidi après avoir fourni presque tout son gaz oléfiant, mais avant le boursouflement de la masse, puis dilué et saturé par la craie, produit une variété de

sulfovinate de chaux, susceptible de donner naissance à de l'éther benzoïque. Un mélange de 1 partie d'alcool ordinaire et de 2 parties d'alcool propylique, traité de même, se comporte comme l'alcool ordinaire.

(M. BERTHELOT.)

ACIDE PROPYLXANTHIQUE.

L'acide propylxanthique s'obtient à l'état de sel de potasse en dissolvant de la potasse caustique dans l'alcool propylique et en ajoutant du sulfure de carbone à la dissolution. Ce sel se dépose sous la forme d'aiguilles très-fines. (M. CHANCEL.)

ÉTHER PROPYLCHLORHYDRIQUE.

Le gaz propylène, abandonné à la température ordinaire, sur une couche d'acide chlorhydrique fumant, s'absorbe lentement et disparaît au bout de quelques semaines. Cette réaction a lieu même dans un tube fermé à la lampe. A 100°, trente heures suffisent pour l'accomplir. L'expérience a été répétée sur plusieurs litres, dans des ballons fermés à la lampe qui ont été ensuite ouverts sur le mercure : on a fait passer ces liquides dans une grande éprouvette renversée sur la cuve et on les a saturés avec de la soude. On a ainsi obtenu un liquide neutre, plus léger que l'eau, insoluble dans cette dernière. Ce liquide, purifié par la potasse et distillé, s'est trouvé formé en très-grande partie par un corps chloré, volatil aux environs de 40°, possédant l'odeur, le goût, la flamme de l'éther chlorhydrique. Sa composition répond à la formule de l'éther propylchlorhydrique C^6H^7Cl. (M. BERTHELOT.)

ÉTHER PROPYLIODHYDRIQUE.

Si l'on fait réagir l'iodure de phosphore sur l'alcool propylique, on obtient de l'éther propyliodhydrique. Cette dernière substance est un composé tout à fait analogue à l'éther iodhydrique ordinaire, mais volatil seulement vers 90°. On peut, de même que ce dernier, le faire bouillir avec du mercure et de l'acide chlorhydrique, sans le décomposer. L'air le colore lentement.

ÉTHER PROPYLACÉTIQUE.

L'alcool propylique, distillé avec un mélange d'acides sulfurique et acétique, fournit de l'éther propylacétique, analogue à l'éther acétique ordinaire, mais volatil seulement vers 90°. (M. CHANCEL.)

ALCOOL BUTYLIQUE.

L'alcool butylique pur est un liquide incolore et plus fluide que l'alcool amylique. Son odeur est très-analogue à celle de ce dernier alcool;

cependant elle est moins pénétrante, et en quelque sorte plus vineuse.

L'alcool butylique n'exerce aucun pouvoir rotatoire : traversé sur une longueur de 45 centimètres par un rayon de lumière polarisée, il n'a pas dévié d'une manière sensible le plan de polarisation. Il bout à 109°. A 18°,5, sa densité est de 0,8032. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,589.

L'alcool butylique s'enflamme facilement à l'approche d'un corps en combustion, et brûle avec une flamme éclairante. Il se dissout dans dix fois et demie son poids d'eau à 18°. Lorsqu'on ajoute à cette solution du chlorure de calcium, du sel marin, ou en général un sel très-soluble dans l'eau, l'alcool s'en sépare de nouveau, et forme à la surface du liquide une couche huileuse. Il dissout le chlorure de calcium et forme avec ce sel une combinaison cristallisable.

Le potassium en dégage de l'hydrogène, et il se forme de l'*alcool butylique sodé* $\left.\begin{matrix} C^8H^9 \\ K \end{matrix}\right\} O^2$. La réaction, d'abord très-vive, se ralentit beaucoup lorsque, vers la fin de l'opération, la nouvelle combinaison tend à cristalliser dans le sein de l'excès d'alcool.

Lorsqu'on fait tomber goutte à goutte de l'alcool butylique sur de la chaux sodée chauffée à 250°, il se dégage de l'hydrogène, et il se forme du butyrate de soude. Il est facile de démontrer la présence de l'acide butyrique dans le résidu en l'épuisant par l'eau, et en distillant la solution obtenue, après l'avoir légèrement sursaturée par l'acide sulfurique.

L'acide sulfurique réagit très-vivement sur l'alcool butylique : le mélange s'échauffe beaucoup, se colore, et si l'on n'a pas soin d'ajouter l'acide sulfurique par petites portions et de plonger le vase dans l'eau froide, la chaleur produite par la réaction est assez intense pour qu'il se dégage de l'acide sulfureux et qu'il se forme des hydrogènes carbonés par la déshydratation complète de l'alcool butylique. Ces carbures d'hydrogène viennent former, au bout de quelque temps, une couche incolore à la surface du liquide coloré. Il est facile de les recueillir avec une pipette. Ils sont formés par des polymères du gaz de Faraday (butène), C^8H^8. Lorsqu'on mélange brusquement l'alcool butylique avec un excès d'acide sulfurique, la liqueur s'échauffe beaucoup, et l'on voit se dégager quelques bulles de gaz ; ce dégagement peut être activé par une douce chaleur. Le gaz étant recueilli sur l'eau et débarrassé de l'acide sulfureux et de l'acide carbonique qui l'accompagnent, présente tous les caractères du butène, renfermant sans doute quelques vapeurs d'un hydrogène carboné supérieur.

Quand on mélange peu à peu l'alcool butylique avec un volume d'acide sulfurique égal au sien, en prenant soin de refroidir, il se forme de l'acide sulfobutylique.

L'alcool butylique dissout à la température ordinaire le chlorure de zinc récemment fondu, et forme une liqueur sirupeuse. Chauffé en pré-

sence d'un excès de chlorure, il se décompose en dégageant divers produits gazeux et liquides.

Les gaz qui se dégagent, sont un mélange de butène (gaz de Faraday) et d'hydrure de butyle; les produits liquides constituent divers hydrogènes carbonés qui sont un mélange de polymères du butène avec des hydrogènes carbonés moins riches en hydrogène. Ces carbures d'hydrogène, soumis à la distillation, entrent en ébullition à une température un peu supérieure à 100°, et, si l'on continue à chauffer, le thermomètre monte peu à peu sans s'arrêter jusqu'à 300° et même au delà.

L'alcool butylique peut être retiré en quantité assez notable de certains échantillons d'alcool amylique du commerce. On sait que, depuis quelques années, on fait fermenter les mélasses de betteraves qui refusent de cristalliser, et qu'on en retire des quantités considérables d'alcool. En rectifiant cet alcool, on obtient, vers la fin de la distillation, des huiles qui sont versées dans le commerce, et qui forment une des sources les plus abondantes de l'alcool amylique. Tous les chimistes qui ont rectifié cet alcool amylique brut, savent que c'est un liquide complexe, dont le point d'ébullition varie de 80° à 132° et au-dessus. Lorsqu'on fait ces rectifications, il passe d'abord de l'alcool ordinaire, puis de l'eau, qui entraînent l'un et l'autre une quantité notable d'alcool amylique. Lorsque le point d'ébullition a dépassé 100°, il s'élève assez uniformément, pour certains échantillons, jusqu'à 130° ou 132°; pour d'autres, au contraire, on remarque qu'il reste quelque temps stationnaire entre 108° et 114°. Cette circonstance tient au mélange d'une certaine quantité d'alcool butylique avec l'alcool amylique. Pour isoler l'alcool butylique, il convient d'opérer de la manière suivante :

Les produits de la distillation sont fractionnés en trois parties. On recueille séparément ce qui passe entre 80° et 105°, entre 105° et 115°, et entre 115° et 125°.

Le premier produit de la distillation est soumis à des lavages avec de l'eau, qui en sépare une grande quantité d'alcool. La couche huileuse qui surnage l'eau est soumise à de nouvelles rectifications, dans lesquelles on a soin de rejeter les premiers produits de la distillation qui passent au-dessous de 104°, et d'ajouter, dès que ce point a été atteint, les résidus à la portion passant de 105° à 115°. D'une autre part, on soumet à une série de rectifications la portion qui a passé entre 115° et 125°, en ayant soin de recueillir les premiers produits, et de rejeter les derniers. On réunit toutes les portions passant de 105° à 115° à celles qui ont déjà été obtenues antérieurement. On obtient ainsi une quantité notable d'un liquide principalement formé d'alcool butylique, mais qui renferme encore de l'alcool ordinaire, de l'eau et de l'alcool amylique. Pour le purifier, on commence par le faire bouillir pendant quarante-huit heures avec une solution concentrée de potasse caustique. Cette opération peut se faire dans une grande cornue chauffée sur un bain de sable dont le col, dirigé en haut, se trouve en rapport avec un réfri-

gérant de Liebig, incliné de telle manière que les produits qui s'y condensent, refluent sans cesse dans la cornue. Quand l'ébullition a été suffisamment prolongée, on incline le col de la cornue en bas, et l'on distille l'alcool butylique impur. Il passe avec une certaine quantité d'eau que l'on sépare. L'alcool est mis en contact avec la moitié de son poids de chaux vive qui le déshydrate. Au bout de vingt-quatre heures, on distille et l'on soumet le produit de la distillation à de nouvelles rectifications, dans lesquelles on recueille ce qui passe de 108° à 110°. Quand le point d'ébullition du produit ainsi obtenu se maintient entre ces limites de température, depuis le commencement jusqu'à la fin de la distillation, on peut le considérer comme de l'alcool butylique sensiblement pur. On abrége beaucoup la durée de ces opérations en donnant une disposition particulière à l'appareil à distillation. La cornue dont on se sert ordinairement, est remplacée par un ballon dans lequel on introduit le liquide à distiller. Le ballon est surmonté d'un tube à deux branches dont la première porte une ou deux boules, tandis que la seconde, soudée au-dessus des boules, et formant avec la première un angle aigu, va s'adapter au tube intérieur d'un réfrigérant de Liebig. La partie de la branche verticale qui est supérieure aux deux boules et qui est plus large que le reste du tube, reçoit un thermomètre qui donne la température de la vapeur au moment où elle passe à la distillation. On comprend facilement l'avantage que cette disposition présente. Quand deux liquides possédant des points d'ébullition différents distillent ensemble, la vapeur du liquide le moins volatil se condense en grande partie en s'élevant dans le tube muni des deux boules, et les parties condensées refluent dans le ballon. Quand le liquide recueilli entre certaines limites de température doit être soumis à une nouvelle distillation fractionnée, le ballon qui sert de récipient, et dans lequel il s'est rassemblé, peut servir directement de ballon distillatoire.

L'alcool butylique doit ensuite être purifié par de nombreuses distillations fractionnées. Le liquide ainsi obtenu, bien que formé essentiellement d'alcool butylique, n'est pas entièrement pur : il peut renfermer encore des traces d'alcool amylique et d'alcool ordinaire, sans que ces impuretés puissent affecter les résultats des analyses. Pour obtenir un produit parfaitement pur, il faut engager l'alcool butylique dans une combinaison facile à purifier et propre à régénérer l'alcool comme l'éther butyliodhydrique et le sulfobutylate de potasse, et régénérer ensuite l'alcool.

L'éther butyliodhydrique bout à 121°, et se sépare très-nettement et très-rapidement de l'éther iodhydrique bouillant à 146°. Cet éther peut être transformé en alcool butylique d'une manière très-simple. Une quantité notable d'éther butyliodhydrique est décomposée par l'acétate d'argent, et l'éther butylacétique ainsi obtenu est soumis à une longue ébullition avec une solution concentrée de potasse caustique. Pour empêcher que les vapeurs aqueuses n'entraînent une certaine quantité

de produit, on surmonte d'un serpentin réfrigérant le ballon dans lequel s'opère la décomposition de l'éther butylacétique. L'alcool formé, après avoir été décanté et rectifié sur la baryte caustique, bout à 109°.

(M. WURTZ.)

BUTYRAL, OU BUTYRALDÉHYDE. $C^8H^8O^2$.

C^8	600,00		66,66
H^8	100,00		11,11
O^2	200,00		22,23
	900,00		100,00

Le *butyral*, ou *aldéhyde butyrique*, est un liquide volatil, d'une odeur vive et pénétrante, particulièrement caractérisé par la propriété de se transformer en acide butyrique sous l'influence de l'air et des corps oxydants, tels que l'acide chromique et l'oxyde d'argent. Il a pour composition $C^8H^8O^2$. En se combinant avec 2 équivalents d'oxygène, le butyral produit 1 équivalent d'acide butyrique monohydraté, comme l'indique l'équation :

$$C^8H^8O^2 + 2O = C^8H^7O^3,HO.$$

L'acide sulfurique se comporte comme un corps oxydant relativement au butyral, et le convertit en acide butyrique :

$$C^8H^8O^2 + 2SO^3 = C^8H^7O^3,HO + 2SO^2.$$

Le butyral se produit dans la distillation sèche des butyrates. On le trouve ordinairement mélangé avec la butyrone : ces deux corps ayant des points d'ébullition très-différents, 95° et 114°, peuvent être séparés facilement.

Le butyral donne, avec le perchlorure de phosphore, une substance particulière nommée *butyrène chloré*, et qui a pour formule : C^8H^7Cl = 4 volumes. (M. CHANCEL.)

ACTION DU CHLORE SUR LE BUTYRAL.

Le chlore enlève successivement au butyral 1, 2, 4 équivalents d'hydrogène, et donne :

1° Le *butyral monochloré* $C^8H^7ClO^2$, composé liquide, incolore, plus dense que l'eau, d'une odeur pénétrante, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il bout à 141° et distille sans altération. On le prépare en faisant passer pendant deux heures environ, à la lumière diffuse, un courant de chlore sec dans le butyral.

2° Le *butyral bichloré* $C^8H^6Cl^2O^2$, composé huileux, bouillant vers 200°, que l'on produit en faisant réagir pendant trois heures, sous l'influence de l'insolation directe, le chlore gazeux sur le butyral.

3° Le *butyral quadrichloré* $C^8H^4Cl^4O^2$, liquide visqueux, très-dense, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, qui se forme lorsqu'on fait passer pendant trois jours le chlore gazeux et bien desséché dans le butyral soumis à l'influence de la radiation solaire.

(M. CHANCEL.)

ACIDE BUTYRONITRIQUE OU NITROMÉTACÉTIQUE. $C^6H^4(AzO^4)O^3,HO$.

C^6	450,00		30,25
H^4	50,00		3,36
Az	175,00		11,76
O^7	100,00		47,05
HO	112,50		7,58
	1487,50		100,00

Le butyral et la butyrone, traités par l'acide azotique, donnent naissance à un acide azoté dont les sels sont fulminants. Cet acide a été découvert par M. Chancel, qui lui a donné le nom d'*acide butyronitrique*. Les analyses de cet acide, exécutées par MM. Laurent et Chancel, ont fait donner à cet acide la formule $C^6H^4(AzO^4)O^3,HO$, et le nom d'*acide nitrométacétique*.

L'acide nitrométacétique est liquide, d'un jaune foncé, d'une saveur sucrée, d'une odeur aromatique. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool en toutes proportions.

Les *nitrométacétates* sont cristallisables. Le sel d'argent $AgO,C^6H^4(AzO^4)O^3,HO$ présente l'aspect de tables rhomboïdales.

Le *nitrométacétate de potasse* $KO,C^6H^4(AzO^4)O^3,HO$ ne perd son eau de cristallisation qu'à 140°, et détone vers 160°. Il est isomorphe avec le nitrométacétate d'ammoniaque.

ÉTHER BUTYLIQUE.

L'éther butylique n'a pas été obtenu à l'état de pureté. Sa formation a été constatée dans les circonstances suivantes : 1° dans l'action de l'éther butyliodhydrique sur l'alcool butyliodhydrique potassé ; 2° dans l'action de l'éther butyliodhydrique sur l'iodure d'argent.

ÉTHER ÉTHYLBUTYLIQUE.

L'éther éthylbutylique a été obtenu en faisant réagir, à froid, l'éther iodhydrique sur l'alcool butylique potassé. La réaction est terminée du jour au lendemain. La masse obtenue est soumise à la distillation. Il passe d'abord une certaine quantité d'éther iodhydrique employé en excès, puis l'éther éthylbutylique formé. On recueille à part les portions bouillant à partir de 95°, qui renferment l'excès d'alcool butylique. On

traite les portions les moins volatiles par du potassium, de manière à régénérer l'alcool butylique potassé, et l'on y ajoute la portion la plus volatile. Une nouvelle quantité d'éther éthylbutylique se forme ainsi : le liquide tout entier est ensuite distillé. On recueille seulement ce qui passe de 78° à 80° ; on obtient de cette manière l'éther éthylbutylique pur, produit en vertu de la réaction suivante :

$$\left.\begin{matrix}C^8H^9\\K\end{matrix}\right\}O^2 + C^4H^5I = IK + \left\{\begin{matrix}C^8H^9\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2.$$

Cet éther est un liquide incolore et doué d'une odeur très-agréable : sa densité est de 0,7507. (M. Wurtz.)

ACIDE SULFOBUTYLIQUE.

L'acide sulfobutylique se forme par l'action directe de l'acide sulfurique sur l'alcool butylique. On peut l'isoler en décomposant le sulfobutylate de baryte au moyen de l'acide sulfurique.

SULFOBUTYLATES.

Le *sulfobutylate de baryte* est préparé en ajoutant par petites portions de l'acide sulfurique concentré dans un volume d'alcool butylique égal au sien. On abandonne le mélange à lui-même pendant vingt-quatre heures; au bout de ce temps, on étend la liqueur avec dix fois son volume d'eau. Quand on a évité l'élévation de température pendant l'addition de l'acide sulfurique, la liqueur étendue d'eau est à peu près limpide, on la sature par du carbonate de baryte délayé dans l'eau; on filtre et l'on évapore au bain-marie la solution de sulfobutylate de baryte. Dès qu'une pellicule se montre à la surface, on laisse refroidir la liqueur; le sulfobutylate cristallise, et les eaux mères décantées fournissent par la concentration une nouvelle quantité de cristaux.

Le sulfobutylate de baryte forme de grandes lames rhomboïdales, d'une blancheur éclatante, et légèrement grasses au toucher. Ces cristaux sont très-solubles dans l'eau. A 100° ou dans le vide, ils perdent 2 équivalents d'eau.

Le *sulfobutylate de potasse* s'obtient comme le précédent. Mais on doit saturer le mélange acide, étendu de deux fois son volume d'eau seulement, par du carbonate de potasse sec, et reprendre la masse desséchée au bain-marie par l'alcool bouillant. Par le refroidissement de la liqueur filtrée, le sulfobutylate cristallise en larges paillettes nacrées qui remplissent toute la liqueur au sein de laquelle elles se déposent.

On peut aussi se procurer le sulfobutylate de potasse en décomposant une solution du sel de baryte par le carbonate de potasse.

Le sulfobutylate de potasse est un sel très-soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool bouillant, peu soluble dans l'alcool froid. La solution aqueuse, concentrée, de ce sel, est précipitable par l'alcool. Le sulfo-

butylate de potasse se dépose de sa solution alcoolique sous la forme de belles paillettes nacrées, douces au toucher. Lorsqu'on distille sa solution aqueuse avec la potasse caustique, il se forme du sulfate de potasse et de l'alcool butylique.

Le *sulfobutylate de chaux* s'obtient comme les précédents. Par l'évaporation de sa solution aqueuse, il se dépose en petits cristaux nacrés qui apparaissent au microscope sous la forme de lamelles hexagonales. Ces cristaux sont anhydres, très-solubles dans l'eau, et leur solution possède beaucoup de tendance à grimper le long des vases dans lesquels elle s'évapore. (M. WURTZ.)

ÉTHER BUTYLCHLORHYDRIQUE. C^8H^9Cl.

L'éther butylchlorhydrique s'obtient par l'action du perchlorure de phosphore sur l'alcool butylique; la réaction est extrêmement énergique, et donne lieu à un dégagement considérable de chaleur. Comme le produit est assez volatil, il est nécessaire, pour ne pas en perdre, de bien refroidir le ballon à long col, renfermant le perchlorure, dans lequel on verse par petites portions l'alcool butylique. Le perchlorure de phosphore commence par se transformer en chloroxyde, qui agit à son tour sur les dernières portions de l'alcool. Le perchlorure de phosphore peut être remplacé avantageusement par le chloroxyde de phosphore, qui donne lieu à une réaction moins vive. Quoi qu'il en soit, on abandonne le mélange liquide à lui-même pendant vingt-quatre heures, puis on le soumet à la distillation, en recueillant ce qui passe au-dessous de 100°. Le produit obtenu est lavé avec de l'eau, déshydraté par le chlorure de calcium et rectifié. On recueille ce qui passe vers 70°.

L'éther butylchlorhydrique ainsi obtenu est un liquide moins dense que l'eau, possédant une odeur éthérée et chlorée à la fois. Le potassium le décompose vivement, en dégageant des gaz et en produisant de la chaleur.

L'éther butylchlorhydrique se forme aussi par l'action directe de l'acide chlorhydrique sur l'alcool butylique. Lorsqu'on sature ce liquide par le gaz chlorhydrique et qu'on expose cette solution dans un tube scellé à la lampe à la chaleur d'un bain-marie, il se forme une quantité assez notable d'éther butylchlorhydrique. On peut isoler facilement cet éther en distillant le produit de la réaction après l'avoir lavé avec de l'eau. L'éther butylchlorhydrique passe de 70° à 75°.

ÉTHER BUTYLBROMHYDRIQUE. C^8H^9Br.

L'éther butylbromhydrique s'obtient en versant quelques gouttes de brôme dans de l'alcool butylique, et en projetant dans la liqueur convenablement refroidie un petit fragment de phosphore. Par l'agitation et au bout de quelques moments de contact, la combinaison entre le brôme et le phosphore s'effectue, la réaction du bromure de phosphore

sur l'alcool s'accomplit, et la liqueur se décolore. On la traite de nouveau par le brôme et ensuite par le phosphore, et l'on continue cette série d'opérations jusqu'à ce qu'il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide bromhydrique, et que la quantité de brôme ajoutée égale au moins le poids de l'alcool butylique employé. Au ballon qui renferme le liquide, on adapte un tube à distillation fractionnée, et l'on chauffe doucement en dirigeant les vapeurs qui se dégagent, dans un ballon renfermant de l'eau. On recueille tout ce qui passe avant 100°. L'acide bromhydrique se dissout dans cette eau, au fond de laquelle se rassemble l'éther butylbromhydrique impur. Il est lavé avec de l'eau, déshydraté au moyen de quelques fragments de chlorure de calcium, et rectifié : la portion qui passe vers 89°, et qui est l'éther butylbromhydrique pur, est recueillie à part.

L'odeur de cet éther est analogue à celle que répand l'éther butylchlorhydrique. L'éther butylbromhydrique bout à 89°. A 16°, sa densité est de 1,274. Sa densité de vapeur a été trouvée de 4,720.

Le potassium n'agit que très-lentement à froid sur l'éther butylbromhydrique; mais lorsqu'on chauffe, il se produit une réaction très-vive.

L'éther butylbromhydrique est attaqué lentement à froid par l'ammoniaque. La liqueur ammoniacale donne, par l'évaporation, au bout de quelques semaines, un résidu salin, soluble dans l'eau et dans l'alcool, qui, évaporé avec du chlorure de platine, donne un beau précipité cristallin, d'un rouge-rubis.

ÉTHER BUTYLIODHYDRIQUE. C^8H^9I.

L'éther butyliodhydrique peut être préparé par la même méthode que l'éther butylbromhydrique; seulement il est inutile d'ajouter l'iode par petites portions au liquide, parce que la réaction qu'il exerce sur le phosphore est bien moins énergique que celle exercée par le brôme. Pour 1 partie d'alcool butylique parfaitement déshydraté, il convient de prendre environ 1,5 partie d'iode qu'on introduit en une seule fois dans le ballon renfermant l'alcool et entouré d'eau froide. On y projette alors peu à peu de petits morceaux de phosphore, dont les premiers déterminent une réaction assez vive; la liqueur s'échauffe et laisse échapper quelques vapeurs d'acide iodhydrique. On continue l'addition du phosphore jusqu'à ce que la quantité introduite s'élève au dixième environ du poids de l'iode. Pour compléter la formation des dernières portions d'iodure de phosphore, et pour favoriser la réaction de ce corps sur l'excès d'alcool, il est nécessaire de chauffer. La couleur très-foncée de la liqueur disparaît peu à peu pour faire place à une teinte d'un jaune brun; en même temps il se dégage des torrents d'acide iodhydrique que l'on recueille dans un peu d'eau froide, au fond de laquelle se rassemble aussi une petite quantité d'éther butyliodhydrique entraîné. Quand la couleur de l'iode a disparu et que la liqueur est en pleine ébullition, on

laisse refroidir, et on lave le liquide resté dans le ballon, d'abord avec la solution d'acide iodhydrique qui a été obtenue et qui dissout une certaine quantité d'alcool non attaqué, puis avec de l'eau pure. Le liquide décanté est déshydraté sur le chlorure de calcium. Dans cet état, il ne constitue pas encore l'éther butyliodhydrique pur, car il peut renfermer encore un petit excès d'alcool butylique qu'il est impossible d'en séparer par la distillation. Pour s'en débarrasser, il faut traiter le produit par l'iodure de phosphore. Quand ce corps se dissout à chaud dans la liqueur et s'en sépare par le refroidissement sous la forme de prismes rouges, il est certain que tout l'alcool a disparu et se trouve transformé en éther. On distille alors jusqu'à siccité; on lave le liquide distillé avec de l'eau pure ; on le déshydrate au moyen du chlorure de calcium, et on le rectifie en recueillant ce qui passe entre 118° et 122°.

L'éther butyliodhydrique, récemment préparé, est un liquide limpide, incolore et très-réfringent. Comme tous les éthers iodhydriques, il se colore rapidement en brun à la lumière. A 19°, sa densité est de 1,604. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 6,217.

L'éther butyliodhydrique bout à 121°. La présence de l'eau abaisse singulièrement ce point d'ébullition. Lorsqu'on distille ensemble de l'eau et de l'éther butyliodhydrique, le thermomètre, entièrement plongé dans la vapeur, ne marque que 88° à 89°, et l'éther butyliodhydrique qui passe d'abord, est accompagné d'une petite quantité d'eau. C'est seulement lorsqu'il a distillé que le thermomètre s'élève à 100°.

L'éther butyliodhydrique ne s'enflamme que très-difficilement et seulement au contact immédiat d'un corps enflammé. Il se dégage, dans ce cas, des vapeurs d'iode. La solution aqueuse de potasse caustique l'attaque difficilement, même à la suite d'une longue ébullition. Il est décomposé par une solution alcoolique de potasse avec formation d'iodure de potassium et d'alcool butylique, difficile à séparer de l'alcool ordinaire dans lequel il se dissout.

ACTION DE L'ÉTHER BUTYLIODHYDRIQUE SUR LES SELS D'ARGENT.

Une solution alcoolique d'azotate d'argent est instantanément précipitée par l'éther butyliodhydrique, qui réagit d'une manière très-vive sur l'azotate d'argent sec, et en général sur les sels d'argent. Ces réactions qui s'accomplissent ordinairement à froid et très-facilement à 100°, donnent lieu à la formation d'iodure d'argent et d'un nouvel éther. Presque tous les éthers composés de l'alcool butylique se forment dans ces circonstances, et en particulier les éthers butylazotique, butylcarbonique et butylacétique ont été obtenus en faisant réagir l'éther butyliodhydrique sur les sels d'argent correspondants. (M. WURTZ.)

MERCAPTAN BUTYLIQUE. $C^8H^{10}S^2$.

Le mercaptan butylique est un des composés de la série butylique que

l'on obtient le plus facilement. On le prépare en distillant au bain-marie un mélange d'une dissolution de sulfhydrate de sulfure de potassium et d'une dissolution concentrée de sulfobutylate de potasse pur, et en ayant soin de recevoir le produit dans un ballon bien refroidi. On décante le produit huileux qui s'y est condensé; on le met en digestion avec du chlorure de calcium, puis on le distille avec un thermomètre, en recueillant ce qui passe entre 85° et 95°.

La réaction qui donne naissance au mercaptan butylique est exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^8H^9O\\KO\end{matrix}\right\}2SO^3}_{\text{Sulfobutylate de potasse.}} + \left.\begin{matrix}K\\H\end{matrix}\right\}S^2 = \underbrace{\left.\begin{matrix}C^8H^9\\H\end{matrix}\right\}S^2}_{\text{Mercaptan butylique.}} + 2(SO^3,KO).$$

Ce composé, ainsi préparé, forme un liquide incolore, très-mobile, plus léger que l'eau, et doué de cette odeur désagréable qui caractérise les mercaptans.

Sa densité à l'état liquide est de 0,848 à la température de 11°,5. Sa densité à l'état de vapeur a été trouvée égale à 3,10.

Le mercaptan butylique bout à 88°; il est très-inflammable et brûle avec une flamme bleue très-éclairante. Il est fort peu soluble dans l'eau, se mêle en toutes proportions à l'alcool et à l'éther, et n'exerce aucune réaction sur les couleurs végétales. Il dissout le soufre et l'iode.

Sa composition est représentée par la formule

$$C^8H^{10}S^2 = \left.\begin{matrix}C^8H^9\\H\end{matrix}\right\}S^2.$$

L'acide azotique étendu exerce une action très-énergique sur le mercaptan butylique; la liqueur devient rouge par la production d'une certaine quantité de bioxyde d'azote qui s'y dissout; mais elle se décolore quand on la chauffe, et l'on trouve à la surface un liquide oléagineux.

Le mercaptan butylique, comme tous les mercaptans, donne avec les oxydes métalliques des composés dans lesquels l'hydrogène est remplacé par un équivalent de métal.

Ainsi, en chauffant le mercaptan butylique avec du potassium, il s'en dégage de l'hydrogène et il se forme une matière blanche, grenue, soluble dans l'alcool, qui a pour composition $\left.\begin{matrix}C^8H^9\\K\end{matrix}\right\}S^2$ (alcool butylsulfopotassique).

De même, en versant une solution alcoolique de mercaptan butylique dans de l'acétate de plomb, il se forme un précipité jaune cristallin dont la composition est représentée par la formule $\left.\begin{matrix}C^8H^9\\Pb\end{matrix}\right\}S^2$.

La combinaison du mercaptan butylique avec l'oxyde rouge de mer-

cure s'effectue avec un grand dégagement de chaleur et donne naissance au *butylmercaptide de mercure*, ou à l'*alcool butylsulfomercurique*, conformément à l'équation

$$\left.\begin{matrix}C^8H^9\\H\end{matrix}\right\}S^2 + HgO = HO + \left.\begin{matrix}C^8H^9\\Hg\end{matrix}\right\}S^2.$$

La meilleure manière de l'obtenir consiste à verser peu à peu une solution alcoolique de mercaptan butylique sur de l'oxyde rouge de mercure. Il y a immédiatement combinaison des deux corps avec élévation de température, et il se forme une substance blanche. On dissout cette dernière dans l'alcool bouillant qui laisse déposer, par le refroidissement, des paillettes blanches, nacrées, très-fusibles et grasses au toucher. Ces paillettes, traitées par l'hydrogène sulfuré, se décomposent; il se forme du sulfure de mercure et du mercaptan butylique.

La combinaison qui se produit par l'action de l'oxyde rouge de mercure sur le mercaptan butylique peut être représentée par la formule

$$\left.\begin{matrix}C^8H^9\\Hg\end{matrix}\right\}S^2.$$

Le mercaptan butylique se combine également avec d'autres oxydes métalliques. Ainsi, il précipite l'acétate de cuivre en blanc, le perchlorure d'or en blanc. (M. EDMOND HUMANN.)

ÉTHER BUTYLAZOTIQUE.

L'éther butylazotique est obtenu de la manière suivante. Quelques grammes d'azotate d'argent fondu sont pulvérisés et mélangés avec un peu d'urée préalablement fondue. Ce mélange est introduit dans une petite cornue et traité par l'éther butyliodhydrique. La quantité de cet éther qui est employée ne doit pas suffire tout à fait pour décomposer tout l'azotate dont il doit rester, par conséquent, un léger excès. Au moment même du contact, une réaction très-vive s'établit, et la chaleur dégagée suffit pour volatiliser une portion de l'éther butylazotique formé par double décomposition. Pour le distiller tout entier, on plonge la petite cornue dans un bain d'huile chauffé de 140° à 150°. L'éther butylazotique distille sous la forme d'un liquide incolore, et il reste de l'iodure d'argent dans la cornue. L'éther butylazotique impur ainsi obtenu est lavé avec de l'eau légèrement alcaline et déshydraté sur le chlorure de calcium. Il est bon d'opérer sur des quantités peu considérables; car la réaction serait très-vive, surtout en présence d'un excès d'azotate d'argent.

L'éther butylazotique, obtenu par ce procédé, est un liquide incolore, plus dense que l'eau. Sa saveur, d'abord douce, devient rapidement piquante et aromatique. Il bout vers 130°. Il est inflammable et brûle avec une flamme livide. Sa vapeur ne détone pas. La potasse alcoolique

le dédouble en alcool butylique et en azotate de potasse. L'hydrogène sulfuré ne l'attaque pas.

ÉTHER BUTYLSULFURIQUE.

L'éther butyliodhydrique réagit à la température ordinaire sur le sulfate d'argent, en formant de l'éther butylsulfurique et de l'iodure d'argent. La chaleur dégagée dans cette réaction est assez forte pour décomposer l'éther butylsulfurique : le mélange des matières noircit su quelques points, et lorsqu'on ouvre le ballon dans lequel elles ont réagi, il se manifeste une odeur très-intense d'acide sulfureux. On peut bien modérer la réaction en plongeant dans l'eau froide le vase dans lequel elle s'accomplit; mais l'éther butylsulfurique est tellement instable, qu'il se décompose du jour au lendemain, avec formation d'acide sulfureux, d'un hydrocarbure coloré et visqueux, et enfin d'un acide conjugué particulier qu'on peut extraire en traitant le résidu par l'eau. Lorsqu'on sature par la baryte le liquide acide filtré, et qu'on sépare le sulfate de baryte qui se forme en petite quantité, on obtient une solution d'un sel de baryte qui se dessèche dans le vide en une masse gommeuse.

ÉTHER BUTYLCARBONIQUE.

L'éther butylcarbonique se prépare de la manière suivante :

On introduit dans un matras d'essayeur, de verre fort, 12 grammes de carbonate d'argent et 12 grammes d'éther butyliodhydrique, puis on ferme le col du matras à la lampe et l'on expose le matras pendant deux jours à la chaleur d'un bain-marie. Lorsqu'on ouvre le matras après son complet refroidissement, il s'en échappe une certaine quantité d'acide carbonique et un gaz inflammable (butène), brûlant avec une flamme fuligineuse. On retire par la distillation au bain d'huile le liquide formé dans la réaction. Ce qui passe au-dessus de 180° est recueilli à part et rectifié de nouveau. Ce produit est l'éther butylcarbonique, formé par double décomposition entre le carbonate d'argent et l'éther butyliodhydrique.

L'éther butylcarbonique ainsi obtenu est incolore, limpide, plus léger que l'eau, et possède une odeur très-agréable qui rappelle l'éther carbonique. Son point d'ébullition est situé à 190°. L'ammoniaque gazeuse le décompose en alcool butylique et en butyluréthane.

ÉTHER BUTYLACÉTIQUE.

L'éther butylacétique s'obtient par double décomposition en faisant réagir l'éther butyliodhydrique sur l'acétate d'argent. On introduit ce sel sec dans un matras d'essayeur, et l'on ajoute une quantité presque équivalente d'éther butyliodhydrique. Pour être sûr de la complète décomposition de l'éther butyliodhydrique, il est bon d'employer un léger

excès d'acétate. Les matières sont enfermées dans un matras d'essayeur qui est fermé hermétiquement à la lampe et plongé pendant quelques heures dans un bain-marie. Il se forme de l'iodure d'argent et de l'éther butylacétique qui est séparé par la distillation. Le produit obtenu est lavé avec de l'eau rendue alcaline au moyen du carbonate de soude, déshydraté par le chlorure de calcium et rectifié.

L'éther butylacétique pur est un liquide éthéré, parfaitement incolore, doué d'une odeur très-agréable. Il bout à 114°. A 16°, sa densité est de 0,8845. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4,073.

L'éther butylacétique, soumis à une longue ébullition avec une solution de potasse caustique, se décompose, comme les éthers correspondants, en acide acétique qui s'unit à la potasse et en alcool butylique.

L'éther butylacétique peut aussi être obtenu en distillant au bain d'huile des quantités équivalentes de sulfobutylate de potasse et d'acétate de potasse récemment fondu.

ÉTHER BUTYLFORMIQUE.

L'éther butylformique peut être préparé par un mode de traitement analogue à celui qui permet d'obtenir l'éther butylacétique.

L'éther butylformique est un liquide bouillant vers 100°, doué d'une odeur agréable.

URÉTHANE BUTYLIQUE. $C^{10}H^{11}AzO^4$.

L'uréthane butylique s'obtient en faisant agir le chlorure de cyanogène, gazeux ou liquide, sur l'alcool butylique.

La réaction s'accomplit conformément aux équations suivantes :

$$\underbrace{2(C^8H^{10}O^2)}_{\text{Alcool butylique.}} + C^2AzCl = \underbrace{C^{10}H^{11}AzO^4}_{\text{Uréthane butylique.}} + \underbrace{ClC^8H^9}_{\text{Éther butylchlorhydrique.}}.$$

$$2(C^8H^{10}O^2) + C^2AzCl + 2HO = \underbrace{C^{18}H^{18}O^6}_{\text{Éther butylcarbonique.}} + AzH^4Cl.$$

La meilleure manière de l'obtenir consiste à verser du chlorure de cyanogène liquide dans de l'alcool butylique. La réaction s'accomplit rapidement à chaud, et, au bout de quelque temps, à la température ordinaire. Elle est ordinairement accusée par une masse de cristaux de sel ammoniac qui se forment au sein de la liqueur, dans le cas où l'alcool butylique renfermait un peu d'eau. Elle est terminée lorsque l'odeur du chlorure de cyanogène a entièrement disparu. Pour l'activer, on fait bien de chauffer le tout au bain-marie, dans un tube scellé à la lampe. Après le refroidissement, on exprime bien les cristaux, on introduit le liquide dans une cornue, et l'on distille. Quand les deux tiers du liquide

ont à peu près distillé, on change de récipient, et l'on recueille à part ce qui passe au-dessus de 220°.

On obtient ainsi un liquide oléagineux, qui se solidifie par le refroidissement, et se prend en partie dans le col de la cornue en une masse cristalline, brillante et grasse au toucher, qui constitue l'uréthane butylique. On la recueille avec soin et on la comprime entre des feuilles de papier joseph ; on la purifie enfin en la faisant cristalliser dans l'alcool bouillant.

L'uréthane butylique ainsi préparée se présente sous la forme de belles paillettes nacrées, très-brillantes et grasses au toucher, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther : elles fondent à une très-douce chaleur et distillent sans altération. (M. Edmond Humann.)

ALCOOL AMYLIQUE.

On trouve dans l'eau-de-vie de marc, ou dans les résidus des distilleries d'eau-de-vie de fécule, un liquide connu sous le nom d'*huile de pomme de terre*, et qui présente toutes les propriétés chimiques d'un alcool. La véritable nature de l'huile de pomme de terre a été constatée par M. Cahours, qui a donné à ce composé le nom d'*alcool amylique*.

Dans ces derniers temps, M. Balard a complété la série des composés amyliques en découvrant un grand nombre d'éthers nouveaux. On peut dire aujourd'hui que la série amylique est presque aussi complète que celle de l'alcool ou de l'esprit de bois. Nous donnons, dans le tableau suivant, les formules des principaux composés amyliques qui ont été obtenus à l'état de pureté :

		Volumes de vapeur.
Huile de pomme de terre, alcool amylique.	$C^{10}H^{12}O^2$.	4
Aldéhyde amylique	$C^{10}H^{10}O^2$.	4
Acide amylique ou valérianique	$C^{10}H^9O^3$,HO.	4
Éther amylique	$C^{10}H^{11}O$.	2
Chlorhydrate amylique	$C^{10}H^{11}Cl$.	4
Bromhydrate amylique	$C^{10}H^{11}Br$.	4
Iodhydrate amylique	$C^{10}H^{11}I$.	4
Cyanhydrate amylique	$C^{10}H^{11}Cy$.	4
Sulfhydrate amylique	$C^{10}H^{11}S$.	2
Éther amylacétique	$C^{10}H^{11}O,C^4H^3O^3$.	4
Éther amyloxalique	$C^{10}H^{11}O,C^2O^3$.	2
Éther amylazotique	$C^{10}H^{11}O,AzO^5$.	
Éther amylazoteux	$C^{10}H^{11}O,AzO^3$.	
Éthers amyloboriques	$C^{10}H^{11}O,BO^6$. ; $(C^{10}H^{11}O)^3,BO^3$.	

Éther amylosilicique	$(C^{10}H^{11}O^3),SiO^3$.
Éther amyloxamique	$C^{10}H^{11}O,C^4O^5AzH^2$.
Éther amylovalérianique	$C^{10}H^{11}O,C^{10}H^9O^3$.
Éther benzamylique	$C^{10}H^{11}O,C^{14}H^5O^3$.
Mercaptan amylique	$C^{10}H^{11}S,HS$.
Amyloxanthate de potasse	$KOC^{10}H^{11}O,(CS^2)^2$.
Oxalamylate de chaux	$CaO,C^{10}H^{11}O,(C^2O^3)^2$.
Sulfamylate de potasse	$KO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2$.
Éther amylphosphoreux	$(C^{10}H^{11}O)^2,PhHO^4$.
Acide amylphosphoreux	$C^{10}H^{11}O,PhHO^4,HO$.

Après avoir constaté l'analogie qui existe entre les composés alcooliques et amyliques, nous examinerons les principales combinaisons amyliques.

ALCOOL AMYLIQUE. $C^{10}H^{12}O^2$.

C^{10}	750,00		68,18
H^{12}	150,00		13,63
O^2	200,00		18,19
	1100,00		100,00

Propriétés. — L'huile essentielle de pomme de terre, ou *alcool amylique*, est liquide, incolore, très-fluide; son odeur est nauséabonde et caractéristique, sa saveur âcre. Ce corps est inflammable et bout à 132°. Sa densité est égale à 0,812; sa densité de vapeur est égale à 3,147. Sa formule correspond à 4 volumes.

L'alcool amylique se solidifie à — 20°. Il tache le papier; il est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther.

Si l'on appelle *amylène* un hydrogène carboné qui a pour formule $C^{10}H^{10}$, ou *amyle* un radical représenté par $C^{10}H^{11}$, l'huile de pomme de terre peut être considérée comme un bihydrate d'amylène, $C^{10}H^{10},H^2O^2$, ou comme un hydrate d'oxyde d'amyle, $C^{10}H^{11}O,HO$.

L'alcool amylique dissout le soufre, le phosphore et l'iode. Sous les influences oxydantes, l'alcool amylique se transforme en acide valérianique :

$$C^{10}H^{12}O^2 + O^4 = C^{10}H^9O^3,HO + 2HO.$$

Cette transformation s'opère : 1° par l'action prolongée de l'air atmosphérique; 2° par l'action de l'oxygène et du noir de platine; 3° sous l'influence des acides azotique et chlorique, de l'hydrate de potasse, etc.

Le bichlorure d'étain se combine avec l'alcool amylique et forme un composé cristallin qui se détruit sous l'influence de l'eau.

Le chlore agit vivement sur l'alcool amylique, et donne naissance à un corps chloré $C^{20}H^{17}Cl^3O^4$, nommé *chloramylal*. (M. Cahours.)

Le protochlorure de phosphore s'échauffe beaucoup au contact de l'alcool amylique, et produit du phosphite d'amylène.

Le potassium réagit sur l'alcool amylique et donne un composé (*amylate de potasse*, *alcoöl amylique potassé*) dont la formule est $KO,C^{10}H^{11}O$.

L'huile de pomme de terre, si infecte, est devenue dans les mains des chimistes la base de certains éthers qui, dissous dans l'alcool, reproduisent, à s'y méprendre, le parfum de certains fruits, si bien que les parfumeurs et les distillateurs anglais s'en sont emparés pour aromatiser avec plus d'économie leurs diverses préparations.

Ainsi, en distillant 1 partie d'huile de pomme de terre avec 2 parties d'acétate de potasse et 1 partie d'acide sulfurique, on produit l'éther amylacétique, qui sert à faire l'essence de poire, ou *pear-oil* des Anglais. Avec l'huile de pomme de terre et l'acide valérianique, on donne naissance à l'éther amylvalérique, qui, avec l'alcool, constitue l'essence de pomme, ou *apple-oil* des Anglais.

Préparation. — On obtient l'alcool amylique en distillant les eaux-de-vie de marc ou de fécule. Il passe dans le récipient une eau opaline qui abandonne, par le repos, une couche huileuse d'alcool amylique impur.

Pour purifier cet alcool, il faut le soumettre à une nouvelle distillation, mettre à part les produits qui se volatilisent entre 128° et 135°, et les distiller une dernière fois en recueillant seulement les parties dont le point d'ébullition est à 132°.

On peut aussi reconstituer par synthèse l'alcool amylique. Pour cela on combine d'abord l'amylène avec l'acide chlorhydrique :

$$C^{10}H^{10} + HCl = C^{10}H^{11}Cl,$$

puis on substitue à l'hydracide les éléments de l'eau :

$$C^{10}H^{11}Cl - HCl + 2HO = C^{10}H^{12}O^{2}.$$

(M. Berthelot.)

ALDÉHYDE AMYLIQUE. — VALÉRAL. $C^{10}H^{10}O^{2}$.

C^{10}	750,00		69,76
H^{10}	125,00		11,62
O^{2}	200,00		18,62
	1075,00		100,00

Le valéral a été obtenu par M. Chancel en distillant le valérianate de baryte. Il est liquide, incolore; il bout à 100°. Sa densité est égale à 0,820; sa densité de vapeur est égale à 2,93 et correspond à 4 volumes. Il a une saveur brûlante, une odeur pénétrante; il est insoluble dans l'eau, soluble au contraire en toutes proportions dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles; il est combustible. Les corps oxydants le transforment rapidement en acide valérianique. Cette oxydation se produit également sous l'influence de l'oxygène et de la mousse de platine.

Le valéral se combine avec l'acide acétique anhydre, et donne du *valéral diacétique*, $C^{10}H^{10}O^2,2C^4H^3O^3$, qui est obtenu de la manière suivante :

Le valéral est chauffé à 200°, pendant huit heures, avec l'acide acétique anhydre, dans la proportion de 1 équivalent du premier et de 2 équivalents du second. La distillation fractionnée du produit fournit un liquide bouillant d'une manière constante à 195°, et possédant une odeur éthérée, agréable; ce liquide est le valéral diacétique, isomérique avec l'amylglycol diacétique que nous étudierons plus loin.

L'acide acétique hydraté se combine de même au valéral lorsqu'on chauffe les deux substances à 200° pendant quatre heures.

Une combinaison d'acide benzoïque anhydre et de valéral peut être obtenue en chauffant les deux corps ensemble à 260° pendant six heures. Le produit ayant été soumis à la distillation, il a passé à 264° un liquide qui a été rectifié et qui s'est pris, par le refroidissement, en une masse cristalline blanche : la substance ainsi obtenue est le *valéral dibenzoïque* qui fond à 111° et bout à 264°. La potasse le dédouble en benzoate de potasse et en valéral. (MM. GUTHRIE et KOLBE.)

ÉTHER AMYLIQUE. $C^{10}H^{11}O$.

C^{10}	750,00		75,94
H^{11}	137,50		13,92
O	100,00		10,14
	987,50		100,00

L'éther amylique est liquide, son odeur est suave; il bout vers 112°. On le prépare en introduisant du chlorhydrate d'amylène $C^{10}H^{11}Cl$ et une dissolution concentrée de potasse dans un tube de verre qu'on expose à la température de 100°, après l'avoir fermé à la lampe; il se forme du chlorure de potassium et de l'éther amylique qui surnage. (M. BALARD.)

Le même éther se produit aussi lorsqu'on distille l'alcool amylique avec de l'acide sulfurique. (M. GAULTIER DE CLAUBRY.)

ACIDE SULFAMYLIQUE. $C^{10}H^{11}O^7S^2,HO = C^{10}H^{11}O(SO^3)^2,HO$.

C^{10}	750,00		35,71
H^{11}	137,50		6,54
O^7	700,00		33,33
S^2	400,00		19,04
HO	112,50		5,38
	2100,00		100,00

Cet acide cristallise difficilement. Il se dédouble, sous l'influence prolongée de l'eau bouillante, en acide sulfurique et en alcool amylique.

On prépare l'acide sulfamylique en mélangeant des poids égaux d'acide sulfurique et d'alcool amylique; la liqueur est saturée ensuite par le

carbonate de baryte : on la filtre ; il reste en dissolution du sulfamylate de baryte. Ce sel, décomposé par l'acide sulfurique, donne l'acide sulfamylique.

Les sulfamylates sont généralement cristallisables. Ils se dissolvent tous dans l'eau; la plupart sont solubles dans l'alcool, et quelques-uns dans l'éther. Ils s'effleurissent légèrement à l'air, et perdent la totalité de leur eau de cristallisation quand ils sont exposés dans le vide, ou bien lorsqu'ils sont chauffés dans une étuve à courant d'air.

Certains sulfamylates ne peuvent être soumis à cette dessiccation, sans subir un commencement de décomposition.

On obtient les sulfamylates :

1° En saturant directement l'acide sulfamylique par les oxydes ou les carbonates métalliques.

2° En décomposant le sulfamylate de chaux par un carbonate.

3° En faisant réagir un sulfate sur du sulfamylate de baryte.

Nous donnons ici les formules des principaux sulfamylates :

Sulfamylate de potasse.....	$KO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2,HO$.
Sulfamylate de soude.....	$NaO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2,3HO$.
Sulfamylate d'ammoniaque.....	$AzH^3,HO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2$.
Sulfamylate de baryte	$BaO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfamylate de strontiane	$StO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfamylate de chaux.....	$CaO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfamylate de magnésie.....	$MgO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2,4HO$.
Sulfamylate de manganèse.....	$MnO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2,4HO$.
Sulfamylate de zinc.....	$ZnO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfamylate de nickel.....	$NiO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfamylate de plomb.....	$PbO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2,HO$.
Sulfamylate de cuivre.....	$CuO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2,4HO$.
Sulfamylate de mercure.....	$HgO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfamylate d'argent.....	$AgO,C^{10}H^{11}O,(SO^3)^2$.

(M. Cahours.)

ACIDE AMYLPHOSPHOREUX. $C^{10}H^{12}O^5Ph,HO = C^{10}H^{11}O,PhHO^4,HO$.

C^{10}	750,00	.....	39,21
H^{12}.....	150,00	.....	7,84
O^5.....	500,00	.....	26,14
Ph.....	400,00	.....	20,91
HO.....	112,50	.....	5,90
	1912,50		100,00

Cet acide prend naissance lorsqu'on fait réagir, en présence de l'eau, du protochlorure de phosphore sur de l'alcool amylique :

$$\underbrace{2(C^{10}H^{12}O^2)}_{\text{Alcool amylique.}} + PhCl^3 + 2HO = \underbrace{C^{10}H^{11}O,PhHO^4,HO}_{\text{Acide amylphosphoreux.}} + \underbrace{C^{10}H^{11}Cl}_{\text{Chlorhydrate d'amylène.}} + 2HCl.$$

En saturant par une dissolution étendue de carbonate de soude le liquide huileux provenant de cette réaction, on obtient de l'amylophosphite de soude. Ce sel, décomposé par l'acide chlorhydrique, donne l'acide amylophosphoreux.

L'acide amylophosphoreux est liquide, oléagineux, inodore et soluble dans l'eau.

La dissolution d'acide amylophosphoreux se décompose spontanément en acide phosphoreux et en alcool amylique.

Les amylophosphites sont à peine connus. (M. WURTZ.)

ACIDE AMYLOPHOSPHORIQUE.

L'acide amylophosphorique est préparé par le procédé suivant. Des parties égales d'alcool amylique et d'acide phosphorique sont mélangées dans un ballon, et le mélange est abandonné à lui-même pendant vingt-quatre heures dans une étuve chauffée de 60° à 80°. Au bout de ce temps, le liquide acide et coloré en rouge intense est agité avec de l'eau qui dissout l'acide amylophosphorique et l'acide phosphorique libre. Cette solution est neutralisée par le carbonate de soude et évaporée presque à siccité au bain-marie, et le résidu est repris à chaud par l'alcool, qui dissout l'amylophosphate de potasse. Ce sel, purifié par une nouvelle dissolution dans l'alcool absolu, constitue à l'état sec une masse jaunâtre formée de petites paillettes cristallines. Il attire l'humidité de l'air et se résout peu à peu en un liquide épais. Il se dissout en toutes proportions dans l'eau et assez facilement dans l'alcool chaud. Il est insoluble dans l'éther. Sa composition est représentée probablement par la formule $C^{10}H^{11}O,2KO,PhO^5$.

Les *amylophosphates* sont presque tous insolubles ou peu solubles dans l'eau et peuvent être préparés au moyen du sel de potasse par double décomposition : ils sont plus stables que les sulfovinates et les phosphovinates.

L'*amylophosphate de cuivre*, décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit l'acide amylophosphorique, qui est concentré au bain-marie : au bout de quelque temps, il se sépare de la solution sirupeuse de petits cristaux très-déliquescents. (M. F. GUTHRIE.)

ACIDE BISULFOCARBAMYLIQUE, ACIDE XANTHAMYLIQUE.

$C^{12}H^{11}OS^4,HO = C^{10}H^{11}O,(CS^2)^2,HO.$

C^{12}	900,00		43,90
H^{11}	137,50		6,70
O	100,00		4,87
S^4	800,00		39,02
HO	112,50		5,51
	2050,00		100,00

Lorsqu'on fait réagir du sulfure de carbone sur de la potasse dissoute

dans l'alcool amylique, il se produit du xanthamylate de potasse qui cristallise en lamelles brillantes, d'un jaune pâle. Ce sel, traité par l'acide chlorhydrique, donne l'acide xanthamylique.

L'acide xanthamylique est liquide, oléagineux, de couleur jaune. Il brûle avec une flamme lumineuse, et se décompose au contact de l'eau.

Le *xanthamylate de plomb* a pour formule : $PbO,C^{10}H^{11}O,(CS^2)^2$.

(M. DE KONINCK.)

ACIDE OXALAMYLIQUE. $C^{14}H^{11}O^7,HO = C^{10}H^{11}O,(C^2O^3)^2,HO$.

C^{14}	1050,00		52,50
H^{11}	137,50		6,87
O^7	700,00		35,00
HO	112,50		5,63
	2000,00		100,00

L'acide oxalamylique est liquide, oléagineux, d'une odeur de punaise caractéristique. Il forme avec les bases des sels très-peu stables. On l'obtient en chauffant de l'alcool amylique avec un excès d'acide oxalique cristallisé. Il se produit une liqueur huileuse qui, saturée à une douce chaleur par le carbonate de chaux, dépose de l'oxalate de chaux insoluble, et retient en dissolution de l'oxalamylate de chaux. Ce sel, décomposé par l'acide sulfurique, donne l'acide oxalamylique.

Les oxalamylates se dédoublent, sous l'influence prolongée de l'eau bouillante, en oxalates et en alcool amylique.

L'*oxalamylate d'argent* $AgO,C^{10}H^{11}O,(C^2O^3)^2$ présente l'aspect de lamelles anhydres, d'un éclat nacré, qui sont solubles dans l'eau. (M. BALARD.)

ACIDE TARTRAMYLIQUE. $C^{18}H^{15}O^{11},HO = C^{10}H^{11}O,C^8H^4O^{10},HO$.

C^{18}	1350,00		49,09
H^{15}	187,50		6,84
O^{11}	1100,00		40,00
HO	112,50		4,10
	2750,00		100,00

L'acide tartramylique est amorphe, de couleur blanche, inodore, et d'une saveur amère. On l'obtient en traitant l'alcool amylique par l'acide tartrique.

Le tartramylate d'argent a pour formule : $AgO,C^{10}H^{11}O,C^8H^4O^{10}$.

(M. BALARD.)

ÉTHER AMYLCHLORHYDRIQUE. — CHLORHYDRATE D'AMYLÈNE.
$C^{10}H^{11}Cl$.

C^{10}	750,00		56,36
H^{11}	137,50		10,33
Cl	443,20		33,31
	1330,70		100,00

Cet éther est liquide, incolore; il bout à 102°. Son odeur est aromatique. Sa densité de vapeur est égale à 3,71 et correspond à 4 volumes. Soumis à l'influence du chlore, il donne naissance à un composé qui a pour formule $C^{10}H^{3}Cl^{9}$.

On obtient le chlorhydrate d'amylène en distillant des parties égales d'alcool amylique et de perchlorure de phosphore.

Le chlorhydrate d'amylène, chauffé en vase clos avec du monosulfure de potassium, donne naissance à du sulfhydrate d'amylène $C^{10}H^{11}S$. Cet éther est liquide, il bout à 216°. Son odeur est très-désagréable et rappelle celle de l'oignon. Sa densité de vapeur est égale à 6,08 et correspond à 2 volumes. (M. Balard.)

Lorsqu'on met en vase clos le chlorhydrate d'amylène en contact avec du sulfhydrate de sulfure de potassium, on obtient le mercaptan amylique $C^{10}H^{11}S,HS$.

ÉTHER AMYLBROMHYDRIQUE. — BROMHYDRATE D'AMYLÈNE.
$C^{10}H^{11}Br$.

C^{10}	750,00		39,73
H^{11}	137,50		7,28
Br	1000,00		52,99
	1887,50		100,00

Le bromhydrate d'amylène est liquide, incolore, volatil, d'une odeur alliacée et piquante. Sa vapeur est inflammable et brûle avec une flamme verte. Il s'altère rapidement au contact d'une dissolution alcoolique de potasse. On l'obtient en faisant réagir de l'acide bromhydrique sur l'alcool amylique. (M. Cahours.)

ÉTHER AMYLIODHYDRIQUE. — IODHYDRATE D'AMYLÈNE.
$C^{10}H^{11}I$.

C^{10}	750,00		30,31
H^{11}	137,50		5,55
I	1586,00		64,14
	2473,50		100,00

Cet éther est liquide, incolore, d'une odeur éthérée, d'une saveur

astringente. Sa densité, prise à 11°,5, est égale à 1,514. Il bout à 146°; la densité de sa vapeur est égale à 6,675.

La vapeur d'iodhydrate d'amylène est inflammable et brûle avec une flamme pourpre.

Lorsqu'on fait réagir à la température de 180° du zinc métallique sur l'iodhydrate d'amylène, il se produit de l'amyle, de l'hydrure d'amyle, de l'amylène, du zincamyle et de l'iodure de zinc :

$$\underbrace{4(C^{10}H^{11}I)}_{\text{Iodhydrate d'amylène.}} + 5Zn = \underbrace{C^{10}H^{11}}_{\text{Amyle.}} + \underbrace{C^{10}H^{12}}_{\text{Hydrure d'amyle.}} + \underbrace{C^{10}H^{10}}_{\text{Amylène.}} + \underbrace{C^{10}H^{11}Zn}_{\text{Zincamyle.}} + \underbrace{4ZnI.}_{\text{Iodure de zinc.}}$$

(M. Frankland.)

L'étain attaque aussi l'iodhydrate d'amylène, mais seulement à la température de 240°.

L'iodhydrate d'amylène, ou iodure d'amyle, réagit sur l'oxyde d'argent; mais l'éther amylique, ou oxyde d'amyle, n'est pas le seul produit qui se forme dans cette circonstance. Au moment où il prend naissance, il paraît se dédoubler partiellement en amylène et en alcool amylique. De plus, l'oxyde d'argent dont il faut employer un excès, exerce, à la haute température à laquelle le produit de la réaction distille, une action réductrice sur l'éther amylique produit. (M. Wurtz.)

L'iodhydrate d'amylène se forme quand on fait réagir, à une douce chaleur, 8 parties d'iode et 1 partie de phosphore sur 15 parties d'alcool amylique. En distillant ce mélange, l'iodhydrate d'amylène passe dans le récipient; on le lave avec de l'eau, puis on le rectifie sur du chlorure de calcium fondu. (M. Cahours.)

ÉTHER AMYLCYANHYDRIQUE. — CYANHYDRATE D'AMYLÈNE. $C^{12}H^{11}Az = C^{10}H^{11}Cy$.

C^{12}	900,00	.. ..	74,22
H^{11}	137,50	.....	11,34
Az.....	175,00	....	14,44
	1212,50		100,00

Cet éther a été obtenu en distillant le sulfamylate de potasse avec le cyanure de potassium. Le cyanhydrate d'amylène est une huile très-fluide qui bout à 146°, dont la densité est égale à 0,8061 à 20°, et à 3,333 à l'état de vapeur.

Par l'action d'une solution bouillante de potasse, cet éther donne du caproate de potasse et de l'ammoniaque. (MM. Frankland et Kolbe.)

ÉTHER AMYLSULFHYDRIQUE. — SULFHYDRATE D'AMYLÈNE. — MONOSULFURE AMYLIQUE. $C^{10}H^{11}S$.

Le sulfhydrate d'amylène se produit en faisant réagir à chaud une solution alcoolique de chlorhydrate d'amylène sur une solution alcoo-

lique de monosulfure de potassium : il se dépose du chlorure de potassium et il se produit de l'éther amylsulfhydrique.

Ce composé, que l'on isole en traitant par l'eau, bout à 216°. Il présente à un très-haut degré une odeur et un arrière-goût d'oignon.

(M. BALARD.)

BISULFURE AMYLIQUE.

Le bisulfure amylique $C^{10}H^{11}S^2$ s'obtient par la distillation du sulfamylate de chaux avec le bisulfure de potassium très-concentré. Ce corps est liquide, d'une couleur jaune ambrée, d'une odeur alliacée vive et pénétrante. Sa densité à 18° est égale à 0,9 8. Traité par l'acide azotique, il donne de l'*acide sulfo-amylolique* $C^{10}H^{11}O(SO^2)^2,HO$. (M. O. HENRY fils.)

MERCAPTAN AMYLIQUE. — SULFHYDRATE DE SULFURE D'AMYLE. $C^{10}H^{11}S^2$.

Le mercaptan amylique, qui peut aussi être préparé en distillant un mélange de sulfamylate de chaux et de sulfhydrate de sulfure de potassium, s'obtient surtout avec facilité quand on fait réagir à chaud, en vase clos, une solution alcoolique de potasse saturée d'acide sulfhydrique sur de l'éther amylchlorhydrique.

Le sulfhydrate de sulfure d'amyle est un liquide incolore, qui réfracte fortement la lumière; il a une odeur pénétrante d'ail : son poids spécifique est de 0,835 à + 21°. Le sulfhydrate d'amylène bout à + 117° ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Le mercaptan amylique, mis en contact avec des oxydes ou des sels de plomb, de cuivre, d'argent, de mercure, donne des composés analogues aux mercaptides, insolubles dans l'alcool et dans l'eau, mais solubles dans l'éther : on peut les retirer de cette dissolution par l'évaporation. (MM. BALARD, KRUTZSCHE.)

ÉTHER AMYLSULFOCYANHYDRIQUE. — SULFOCYANHYDRATE AMYLIQUE.

Le sulfocyanhydrate d'amylène se produit quand on distille des volumes égaux de sulfamylate de potasse et de sulfocyanure de potassium. Cet éther est liquide, incolore. Sa densité à 20° est égale à 0,905. L'acide azotique bouillant le transforme en acide sulfo-amylolique. (M. O. HENRY fils.)

ÉTHER AMYLAZOTIQUE. — AZOTATE D'AMYLÈNE. $C^{10}H^{11}O^6Az = C^{10}H^{11}O,AzO^5$.

C^{10}	750,00		45,11
H^{11}	137,50		8,26
O^6	600,00		36,09
Az	175,00		10,54
	1662,50		100,00

L'azotate d'amylène est huileux, incolore, d'une odeur désagréable,

insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité, prise à 10°, est égale à 0,994. Il bout à 148°; sa vapeur détone lorsqu'on la chauffe brusquement.

Cet éther se prépare en distillant avec soin un mélange formé de 30 grammes d'acide azotique concentré, 10 grammes d'acide azotique ordinaire, 10 grammes d'azotate d'urée et 40 grammes d'huile de pomme de terre. Le produit que l'on trouve dans le récipient, à la fin de l'opération, se compose de deux couches liquides distinctes. On agite ce produit avec de l'eau; les deux couches se reforment au bout d'un certain temps. On décante la couche supérieure et on la soumet à la distillation. Les parties qui passent au-dessous de 148° sont mises à part, et rectifiées à plusieurs reprises. En recueillant seulement, dans une dernière distillation, le produit bouillant à 148°, on obtient l'azotate d'amylène pur.

(M. Rieckher.)

ÉTHER AMYLAZOTEUX. — AZOTITE D'AMYLÈNE.

$C^{10}H^{11}O^4Az = C^{10}H^{11}O,AzO^3$.

C^{10}	750,00		51,28
H^{11}	137,50		9,40
O^4	400,00		27,35
Az	175,00		11,97
	1462,50		100,00

Cet éther est liquide, d'un jaune pâle, d'une densité égale à 0,877. Il bout à 96°; la densité de sa vapeur est égale à 4,03.

La potasse en fusion le convertit en valérate de potasse. On l'obtient: 1° en faisant arriver des vapeurs d'acide azoteux dans de l'alcool amylique; 2° en chauffant de l'huile de pomme de terre avec de l'acide azotique. (M. Balard.)

ÉTHERS AMYLOBORIQUES ET AMYLOSILICIQUE.

MM. Ebelmen et Bouquet ont obtenu ces éthers en faisant réagir l'alcool amylique sur le chlorure de bore et le chlorure de silicium.

L'*éther amyloborique*, qui a pour formule $C^{10}H^{11}O,BO^3$, est solide; il devient mou à 20°, et peut s'étirer en longs fils. On le produit en faisant réagir directement l'acide borique sur l'alcool amylique.

Le *second éther borique*, $(C^{10}H^{11}O)^3,BO^3$, se prépare au moyen du chlorure de bore. Il est liquide et huileux; il bout vers 275°.

L'*éther amylosilicique* se prépare toujours avec le chlorure de silicium. Il est liquide, incolore; il bout à 322°.

ÉTHER AMYLOCARBONIQUE. $C^{11}H^{11}O^3 = C^{10}H^{11}O,CO^2$.

C^{11}	825,00		65,34
H^{11}	137,50		10,89
O^3	300,00		23,77
	1262,50		100,00

L'éther amylocarbonique est liquide, incolore, d'une odeur agréable et plus léger que l'eau. Sa densité est égale à 0,914. Il bout à 125°. On l'obtient en chauffant l'éther amyloxalique avec du potassium. (M. MEDLOCK.)

ÉTHER AMYLOXALIQUE. $C^{16}H^{16}O^4 = C^{10}H^{11}O,C^2O^3$.

C^{12}	900,00		62,60
H^{11}	137,50		9,56
O^4	400,00		27,84
	1437,50		100,00

Cet éther s'obtient en distillant un mélange d'alcool amylique et d'acide oxalique. Il est liquide; son odeur est désagréable et rappelle celle de la punaise; il bout vers 260°. Traité par l'ammoniaque liquide, il donne de l'oxamide. Sous l'influence du gaz ammoniac, il produit de l'éther amyloxamique. (M. BALARD.)

ÉTHER AMYLOFORMIQUE. — FORMIATE D'AMYLÈNE. $C^{10}H^{11}O,C^2HO^3$.

Le formiate d'amylène s'obtient en distillant un mélange de 6 parties de formiate de potasse anhydre, de 6 parties d'acide sulfurique concentré, et de 7 parties d'alcool amylique. Il se sépare, dans le récipient, une couche de formiate d'amylène dont la quantité augmente par l'addition de l'eau. On le lave d'abord avec une solution de carbonate de soude, puis avec de l'eau; on le dessèche sur du chlorure de calcium et on le distille.

Le formiate d'amylène est un liquide très-mobile, limpide, doué d'une odeur agréable de pommes mûres. Sa densité est de 0,8743 à 21°, et il bout à 116°, surtout en y plongeant un fil de platine. (M. H. KOPP.)

ÉTHER AMYLACÉTIQUE. $C^{14}H^{14}O^4 = C^{10}H^{11}O,C^4H^3O^3$.

C^{14}	1050,00		64,61
H^{14}	175,00		10,76
O^4	400,00		24,63
	1625,00		100,00

L'éther amylacétique est liquide, incolore, d'une odeur aromatique,

insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. Il bout à 125°; la densité de sa vapeur est égale à 4,458. Le chlore l'attaque facilement et donne un produit liquide, incolore, d'une odeur agréable, qui a reçu le nom d'*éther amylacétique bichloré :* ce composé peut être représenté par la formule : $C^{10}H^9O,C^4H^3O^3,Cl^2$.

Pour obtenir l'éther amylacétique, on distille un mélange formé de 1 partie d'huile de pomme de terre, 2 parties d'acétate de potasse et 1 partie d'acide sulfurique concentré. Le produit distillé est lavé avec une eau alcaline, desséché sur du chlorure de calcium, et rectifié sur du protoxyde de plomb. (M. CAHOURS.)

ÉTHER AMYLALLOPHANIQUE. — ALLOPHANATE D'AMYLÈNE.

Cet éther se forme quand on fait passer des vapeurs cyaniques dans l'huile de pomme de terre. Il est blanc, cristallisable, gras au toucher, sans odeur ni saveur; il est soluble dans l'alcool, dans l'éther, dans l'eau bouillante, insoluble dans l'eau froide. (M. SCHLIEPER.)

L'allophanate d'amylène se sublime à 100°; à une température plus élevée, il se décompose. La potasse le transforme en allophanate de potasse et en alcool amylique.

COMBINAISONS DE L'ÉTHER AMYLIQUE AVEC L'ÉTHER VINIQUE ET L'ÉTHER MÉTHYLIQUE.

Lorsqu'on fait réagir l'éther iodhydrique sur l'amylate de potasse, $KO,C^{10}H^{11}O$, il se forme une combinaison d'éther amylique et d'éther vinique qui a pour formule :

$$C^{10}H^{11}O,C^4H^5O.$$

L'éther amylique produit avec l'éther méthylique un composé liquide représenté par la formule :

$$C^{10}H^{11}O,C^2H^3O.$$

Ce corps bout à 92°. La densité de sa vapeur est égale à 3,75.

(M. WILLIAMSON.)

ACIDE VALÉRIANIQUE ANHYDRE. $C^{10}H^9O^3$.

C^{10}	750,00		64,51
H^9	112,50		9,67
O^3	300,00		25,82
	1162,50		100,00

Cet acide est liquide, incolore, très-mobile; il possède une odeur de pomme très-agréable. Sa densité, prise à 15°, est égale à 0,934. Il bout à 215°; la densité de sa vapeur est égale à 6,23. Il se convertit lente-

ment au contact de l'air en acide valérianique hydraté. L'eau, et surtout les alcalis, accélèrent cette transformation.

On obtient l'acide valérianique anhydre en faisant arriver goutte à goutte 1 partie d'oxychlorure de phosphore dans un ballon qui contient 6 parties de valérianate de potasse bien sec et pulvérisé. Le mélange se transforme rapidement en une masse saline, imprégnée d'une substance huileuse, qui est l'acide valérianique anhydre. On traite cet acide par une dissolution étendue de carbonate de soude, puis on le dissout dans l'éther. La dissolution éthérée est agitée avec du chlorure de calcium fondu, et soumise ensuite à l'évaporation ; elle abandonne pour résidu de l'acide valérianique anhydre pur. (M. Chiozza.)

ACIDE VALÉRIANIQUE HYDRATÉ. $C^{10}H^9O^3,HO$.

C^{10}	750,00		58,82
H^9	112,50		8,83
O^3	300,00		23,52
(HO)	112,50		8,83
	1275,00		100,00

Cet acide est identique avec l'acide phocénique que M. Chevreul a découvert parmi les produits de la saponification des huiles de baleine et de marsouin. Il existe tout formé dans plusieurs plantes, et particulièrement dans la valériane et dans les baies du *Viburnum opulus*.

Propriétés. — L'acide valérianique est liquide, très-fluide, incolore ; son odeur est forte et rappelle celle de la valériane ; sa saveur est âcre, piquante : il produit sur la langue une tache blanche. A 16°, sa densité est égale à 0,937. Il bout à 175° ; il ne se solidifie pas à — 15°. Il est combustible et brûle avec une flamme blanche et fuligineuse. Sa densité de vapeur est égale à 3,55 ; elle correspond à 4 volumes. L'acide valérianique est peu soluble dans l'eau, avec laquelle il produit un hydrate qui a pour formule $C^{10}H^9O^3,3HO$. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Soumis à l'influence du chlore, l'acide valérianique donne naissance à deux acides chlorés. (MM. Dumas et Stas.)

Le premier, qui se produit à la lumière diffuse, a été nommé *acide chlorovalérisique*. Il a pour formule $C^{10}H^6Cl^3O^3,HO$; il est demi-fluide et transparent. Il se décompose vers 130° ; il forme un hydrate qui a pour formule $C^{10}H^6Cl^3O^3,3HO$.

Le second acide chloré, qui a été nommé *acide chlorovalérosique*, a pour formule $C^{10}H^5Cl^4O^3,HO$. Il se produit quand on fait intervenir l'action directe du soleil ; il présente une grande analogie avec le précédent, mais résiste cependant à la température de 150° sans se décomposer.

L'acide azotique fumant convertit l'acide valérianique en un acide nouveau, l'*acide nitrovalérianique*, qui a la formule suivante : $C^{10}H^{9}(AzO^{4})O^{4}$.

(M. DESSAIGNES.)

L'acide valérianique peut se combiner avec l'alcool amylique et former un composé qui a pour formule $C^{10}H^{11}O,C^{10}H^{9}O^{3}$. Ce corps, que l'on peut considérer comme du *valérianate d'amylène* ou de l'*éther amylvalérianique*, s'obtient en versant de l'alcool amylique dans un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse.

L'alcool et l'esprit de bois, distillés en présence d'un mélange d'acide sulfurique et de valérianate de potasse, fournissent les deux éthers suivants :

Éther valérianique.....	$C^{4}H^{5}O,C^{10}H^{9}O^{3}$.
Valérianate de méthylène.	$C^{2}H^{3}O,C^{10}H^{9}O^{3}$

L'action de l'ammoniaque sur l'éther valérique donne la *valéramide*, qui, traitée par l'acide phosphorique anhydre, produit le *valéronitrile*. Le valéronitrile est une huile volatile, incolore, transparente, très-fluide, très-mobile, très-réfringente, d'une saveur brûlante et aromatique. Son point d'ébullition est à 125°. Il est inflammable et très-soluble dans l'eau.

MODE DE PRODUCTION. — La formation de l'acide valérianique a été constatée par divers chimistes dans la décomposition spontanée d'un assez grand nombre de substances animales ou végétales. Certains fromages (M. BALARD), les farines avariées (M. le prince LUCIEN BONAPARTE), contiennent de l'acide valérianique mêlé d'acide butyrique. Les substances protéiques, l'indigo, l'acide pimélique, l'huile de camomille romaine, le lycopode, mais surtout l'huile de pomme de terre, donnent naissance à de l'acide valérianique, sous l'influence des alcalis hydratés. On retrouve encore cet acide parmi les produits de l'oxydation des corps gras par l'acide azotique.

Pour préparer l'acide valérianique, on peut chauffer dans un ballon pendant plusieurs heures, à une température de 200° environ, un mélange formé de 1 partie d'alcool amylique et de 10 parties de chaux potassée. Il se dégage de l'hydrogène mêlé d'hydrogène carboné. Lorsque la réaction est terminée, on bouche le flacon, on laisse refroidir, et l'on ouvre le ballon sous l'eau pour éviter l'inflammation de la substance qu'il contient; la masse est délayée dans l'eau, saturée par un excès d'acide sulfurique et soumise à la distillation. On obtient de l'acide valérianique que l'on sature par le carbonate de soude. On évapore la liqueur à sec et l'on distille le résidu avec un excès d'acide phosphorique : on obtient ainsi l'acide valérianique pur. (MM. DUMAS et STAS.)

Pour extraire l'acide valérianique de la racine de valériane, il suffit de distiller cette substance avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique. Mais

comme la racine de valériane contient, outre l'acide valérianique et les valérianates, une certaine quantité d'une substance qui peut donner de l'acide valérianique par l'oxydation, on doit, avant de distiller cette racine, la faire macérer pendant vingt-quatre heures dans de l'eau qui contient de l'acide sulfurique et du bichromate de potasse.

(M. LEFORT.)

VALÉRIANATES.

L'acide valérianique est monobasique; les valérianates ont pour formule générale $MO,C^{10}H^9O^3$. Ils n'ont pas la moindre odeur quand ils sont secs ; leur saveur est sucrée ; ils tournoient rapidement sur l'eau.

Les valérianates sont presque tous solubles dans l'eau, à l'exception toutefois des valérianates d'argent et de protoxyde de mercure. Les sels à base d'alcalis ou d'oxydes alcalino-terreux fournissent de l'aldéhyde amylique lorsqu'on les soumet à la distillation. (M. CHANCEL.)

La distillation du valérianate de chaux donne la *valérone* (LŒVIG). La distillation du valérianate de baryte donne le *valéral, aldéhyde amylique*.

(M. CHANCEL.)

Le valérianate de potasse s'altère rapidement sous l'influence d'un courant galvanique : le *butylène* et le *butyle* se trouvent parmi les produits de la décomposition. (M. KOLBE.)

Quelques valérianates, et principalement les valérianates de zinc et de quinine, sont employés en médecine.

Nous avons réuni dans le tableau suivant la formule des principaux valérianates :

Valérianate de potasse	$KO,C^{10}H^9O^3$ (desséché).
Valérianate de soude	$NaO,C^{10}H^9O^3$.
Valérianate de baryte	$BaO,C^{10}H^9O^3,2HQ$.
Valérianate de strontiane	$StO,C^{10}H^9O^3$.
Valérianate de chaux	$CaO,C^{10}H^9O^3$ (à 130°).
Valérianates de plomb	$PbO,C^{10}H^9O^3$ (cristallisé).
	$3(PbO),C^{10}H^9O^3$ (desséché).
Valérianate d'argent	$AgO,C^{10}H^9O^3$.

ALCOOL CAPROYLIQUE. $C^{12}H^{14}O^2$.

C^{12}	900,00		70,58
H^{14}	175,00		13,72
O^2	200,00		15,70
	1275,00		100,00

L'alcool caproylique, dont M. Faget a signalé l'existence, en quantités minimes, dans certaines eaux-de-vie de marc, peut s'obtenir au

moyen d'une réaction fort simple que nous allons indiquer en quelques mots. Parmi les différentes substances qui composent l'huile minérale qui vient sourdre dans certaines parties de la Pensylvanie et du Canada, se rencontre un carbure d'hydrogène $C^{12}H^{14}$, homologue du gaz des marais, qui peut, en échangeant une molécule d'hydrogène contre une molécule de chlore ou d'iode, engendrer des composés qui correspondent aux éthers chlorhydrique et iodhydrique. Ce dernier, traité par l'acétate d'argent, fournit de l'iodure d'argent et de l'éther caproylacétique qu'il suffit de faire bouillir avec une lessive concentrée de potasse pour mettre l'alcool en liberté. L'éther caproylacétique se dédouble en effet, dans ce cas, à la manière de l'éther acétique, en fixant les éléments de l'eau et engendrant ainsi de l'acétate de potasse qui reste dans la cornue, tandis que l'alcool caproylique passe à la distillation sous la forme d'un liquide incolore dont l'odeur rappelle celle de l'alcool amylique et qui bout à la température de 150°.

(MM. J. Pelouze et A. Cahours.)

ÉTHER CAPROYLCHLORHYDRIQUE. $C^{12}H^{13}Cl$.

L'éther caproylchlorhydrique s'obtient par l'action du chlore sur l'hydrure de caproylène.

Si l'on a soin d'employer l'hydrure de caproylène en excès relativement au chlore, il se forme un premier produit de substitution dont la composition est représentée par la formule :

$$C^{12}H^{13}Cl,$$

et qui n'est autre que l'éther caproylchlorhydrique. On le débarrasse de l'excès d'hydrure de caproylène par une distillation au bain-marie ; on le lave ensuite avec une eau faiblement alcaline pour le priver d'acide chlorhydrique ; on le sèche sur du chlorure de calcium, enfin on le rectifie. L'éther caproylchlorhydrique est un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique qui rappelle celle de l'éther amylchlorhydrique. Insoluble dans l'eau pure, il se dissout dans l'alcool et l'éther. Sa densité est de 0,892 à la température de 16°. Il bout entre 125° et 128°. Mis en présence des dissolutions alcooliques de certains sels de potasse, il engendre par double décomposition de nouveaux composés en laissant déposer du chlorure de potassium.

Soumis à l'action du chlore sous l'influence successive de la lumière diffuse et de la radiation solaire, il donne une série de dérivés par substitution représentés par les formules :

$$C^{12}H^{12}Cl^2,$$
$$C^{12}H^{11}Cl^3,$$
$$C^{12}H^{10}Cl^4,$$
$$C^{12}H^{8}Cl^6,$$

dont le dernier terme présente une grande stabilité.

Une dissolution alcoolique de cyanure de potassium est attaquée complétement par l'éther caproylchlorhydrique, lorsque le mélange introduit dans des tubes scellés à la lampe est maintenu pendant plusieurs heures à la température du bain-marie. Il se dépose du chlorure de potassium et l'on obtient une liqueur brunâtre qui, soumise à la rectification au bain-marie, laisse un résidu de même couleur, dont l'eau sépare une huile brune qui la surnage et qui peut être décolorée par la distillation. Le liquide ainsi formé contient de l'azote et présente l'odeur caractéristique de l'éther cyanhydrique.

En faisant digérer pendant vingt-quatre heures au bain-marie, dans des tubes scellés à la lampe, l'éther caproylchlorhydrique avec un excès d'une dissolution alcoolique d'ammoniaque, il se produit une base homologue de l'éthyliaque et de l'amyliaque, formant des sels nettement cristallisés, ainsi qu'un chloroplatinate qui se sépare de sa dissolution dans l'alcool sous la forme de belles écailles jaune-d'or : ces écailles présentent la plus grande ressemblance avec les composés correspondants formés par l'éthyliaque et l'amyliaque.

La base libre, que nous désignerons sous le nom de *caproyliaque*, est un liquide incolore et très-limpide, dont l'odeur est à la fois aromatique et ammoniacale. Sa saveur est caustique et brûlante. Elle se dissout assez bien dans l'eau ; la potasse la sépare de sa dissolution aqueuse. Elle bout entre 124° et 128°.

Chauffé dans des tubes scellés avec une dissolution alcoolique de sulfocyanure de potassium, l'éther caproylchlorhydrique produit une réaction analogue à celle qu'on observe dans son contact avec les substances précédentes; il y a précipitation de chlorure de potassium et formation de *sulfocyanure de caproyle* liquide limpide qui bout vers 230°.

ÉTHER CAPROYLBROMHYDRIQUE.

En faisant agir le brôme sur l'hydrure de caproylène, on n'obtient pas l'éther caproylbromhydrique. En employant ces deux corps dans le rapport de 2 équivalents du premier pour 1 équivalent du second, ce composé devait en effet prendre naissance en vertu de l'équation :

$$C^{12}H^{14} + 2Br = HBr + C^{12}H^{13}Br.$$

Or, les choses sont loin de se passer ainsi, et si l'on emploie ces matières dans les proportions précédentes, on peut facilement s'assurer que la moitié du carbure d'hydrogène seulement a pris part à la réaction, et que le composé $C^{12}H^{12}Br^2$ a pris naissance. Ce composé diffère du carbure normal par la substitution de 2 équivalents de brôme à 2 équivalents d'hydrogène, et peut, par conséquent, être considéré comme l'*éther caproylbromhydrique monobromé*.

Ce liquide, qui possède une couleur d'un jaune légèrement brunâtre,

et dont la pesanteur spécifique est supérieure à celle de l'eau, bout régulièrement entre 210° et 212°.

ÉTHER CAPROYLIODHYDRIQUE. $C^{12}H^{13}I$.

L'éther caproyliodhydrique est une huile incolore et très-limpide, qui brunit rapidement à l'air, et dont l'odeur éthérée rappelle celle de l'éther amyliodhydrique. Sa densité est de 1,431 à la température de 17°. Il bout régulièrement entre 168° et 172°.

En introduisant cet éther avec un sel d'argent dans des tubes qu'on scelle à la lampe, le mélange s'échauffe rapidement, la couleur jaune de l'iodure d'argent se manifeste ; et si l'on termine la réaction par une exposition de quelques heures à la température du bain-marie, on obtient des liquides incolores qui ne sont autres que des éthers composés correspondants à l'acide du sel d'argent qu'on a fait intervenir.

ÉTHER CAPROYLSULFHYDRIQUE. $C^{12}H^{14}S$.

L'éther caproylchlorhydrique, traité par une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium en vase clos, laisse déposer un abondant précipité de chlorure alcalin, tandis que la liqueur alcoolique, distillée au bain-marie, laisse un résidu qui, purifié par des lavages à l'eau, par la digestion sur du chlorure de calcium anhydre et la rectification, se présente sous la forme d'un liquide incolore et limpide, doué de l'odeur fétide de l'éther sulfhydrique.

Ce produit, qui bout vers la température de 230°, est l'éther caproylsulfhydrique.

MERCAPTAN CAPROYLIQUE. $C^{12}H^{14}S^2$.

Si, au lieu de traiter l'éther caproylchlorhydrique par le monosulfure de potassium, on le traite par le sulfhydrate de sulfure de potassium, il se produit des phénomènes analogues et l'on obtient dans ce cas un liquide beaucoup plus volatil que le précédent, qui bout entre 145° et 148°, et dont l'odeur à la fois fétide et éthérée rappelle à un haut degré celle du mercaptan.

De même que le mercaptan, ce composé s'échauffe fortement dans son contact avec l'oxyde rouge de mercure, en produisant une matière visqueuse qui possède une odeur des plus désagréables. Ce produit est vivement attaqué par les métaux alcalins à l'aide d'une douce chaleur, en donnant des produits blancs cristallisés, analogues aux mercaptides.

L'acide azotique, même étendu, l'attaque énergiquement à l'aide d'une douce chaleur : des vapeurs rutilantes se dégagent; il se sépare une huile rougeâtre, qui disparaît graduellement à mesure qu'on continue

l'ébullition, et, par l'évaporation de la liqueur au bain-marie, on obtient un acide sirupeux qui forme avec la baryte un sel cristallisable. La réaction qui se produit, est encore comparable à celle que fournit le mercaptan ordinaire, qui, dans cette circonstance, se change en acide sulféthylolique.

ÉTHER CAPROYLACÉTIQUE.

En faisant agir l'acétate d'argent sur l'éther caproyliodhydrique, il se forme un liquide incolore, plus léger que l'eau, qui bout vers la température de 45°. Ce liquide est l'éther caproylacétique. Une dissolution alcoolique de potasse le décompose rapidement en mettant en liberté l'alcool caprylique. (MM. CAHOURS et PELOUZE.)

ALCOOL CAPRYLIQUE. $C^{16}H^{18}O^2$.

C^{16}	1200,00		73,84
H^{18}	225,00		13,84
O^2	200,00		12,32
	1625,00		100,00

L'alcool caprylique est un liquide parfaitement transparent, incolore; d'une odeur aromatique très-forte et persistante; oléagineux, tachant le papier comme les huiles essentielles; insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'esprit de bois, l'éther, l'acide acétique. Il n'exerce aucune action sur le plan de polarisation. Sa densité est égale à 0,823 à 17°; il bout sans décomposition à 180°, sous la pression de $0^m,760$. Il brûle avec une très-belle flamme blanche; il dissout très-bien les corps gras, les résines, le soufre, le phosphore, l'iode. Il ne paraît pas s'altérer à l'air; il est attaqué par un grand nombre d'agents. Il réduit à chaud l'oxyde d'argent sec, en produisant un très-beau miroir métallique; il est sans action sur l'azotate d'argent. L'acide sulfurique dissout à froid l'alcool caprylique et donne de l'acide sulfocaprylique qui forme des sels cristallisés de baryte, de chaux, de potasse. A chaud, l'acide sulfurique le transforme en un carbure d'hydrogène liquide isomérique avec le gaz oléfiant, l'amylène, etc. Le chlorure de zinc fondu lui enlève de l'eau pour donner naissance au même carbure d'hydrogène. Les acides chlorhydrique, iodhydrique, bromhydrique, sont absorbés et produisent des éthers correspondants.

Le chlore agit vivement sur l'alcool caprylique, en élevant la température et formant un liquide très-visqueux qui se rapproche beaucoup du chloral.

L'alcool caprylique ne peut être conservé sur le chlorure de calcium,

avec lequel il se combine; le produit qui en résulte, est cristallisé en prismes très-déliquescents. La combinaison est plus soluble à froid qu'à chaud dans l'alcool caprylique; souvent, quand on la chauffe, elle se prend en une masse qui se redissout par le refroidissement; l'addition de l'eau la détruit; l'alcool se régénère et le chlorure reste en dissolution dans l'eau.

Le potassium, le sodium attaquent l'alcool caprylique : il se dégage de l'hydrogène et le métal prend sa place; ces combinaisons sont décomposées par l'eau.

Les alcalis, à une température élevée, changent l'alcool caprylique en hydrogène, en carbures d'hydrogène et en acide.

L'acide azotique le transforme en divers acides gras volatils, parmi lesquels on remarque les acides caprylique, œnanthylique, butyrique, etc.

L'alcool caprylique est un des meilleurs dissolvants connus des matières grasses et des résines, et cette propriété permet de l'employer pour la fabrication des vernis. Le copal tendre se dissout dans l'alcool caprylique avec la plus grande facilité; il suffit d'y projeter la résine pour la voir disparaître; le copal dur, que l'on a tant de peine à utiliser, se gonfle et finit par se dissoudre; mais il convient d'ajouter des siccatifs à la dissolution, l'alcool conservant toujours son onctuosité, à cause de sa faible volatilité.

L'alcool caprylique peut encore servir dans l'éclairage pour remplacer avantageusement les liquides ayant pour base l'essence de térébenthine ou les huiles de houille; il n'a pas une odeur désagréable; il brûle avec une très-belle flamme, ne présentant pas l'inconvénient dangereux de s'enflammer par l'approche d'une bougie ou de produire des mélanges explosifs.

L'alcool caprylique, employé à faible dose, possède la propriété de détruire, ou mieux de masquer l'odeur forte de certains produits restés sans usage ou ayant peu de valeur.

L'application que l'on fait maintenant des éthers composés à la parfumerie et à la confiserie nous permet d'espérer que certains dérivés de l'alcool caprylique trouveront aussi leur emploi dans l'industrie.

PRÉPARATION. — Lorsqu'on soumet l'huile de ricin à l'action de l'ammoniaque, il se forme une amide qui fournit l'acide ricinolique; ce dernier, traité par la potasse concentrée, se dédouble nettement en acide sébacique, alcool caprylique et hydrogène, comme l'indique l'équation

$$C^{36}H^{34}O^6 + 2(KO,HO) = \left.\begin{matrix} C^{20}H^{16} \\ K^2O^8 \end{matrix}\right\} + C^{16}H^{18}O^2 + 2H.$$

Mais on peut obtenir directement l'alcool caprylique au moyen de l'huile de ricin en opérant de la manière suivante : On saponifie l'huile

de ricin par la potasse ou la soude, et l'on ajoute ensuite un excès d'alcali, de telle sorte qu'il représente environ la moitié du poids de l'huile employée. On chauffe modérément dans une cornue : la matière se boursoufle et dégage une odeur très-prononcée de champignon ; le mélange s'épaissit ensuite, la mousse tombe et la réaction commence. On observe alors un abondant dégagement d'hydrogène, et l'on voit distiller un liquide huileux, incolore, surnageant l'eau ; on continue à chauffer jusqu'à ce qu'il se produise des vapeurs blanches, irritantes, d'une odeur désagréable. Il reste dans la cornue une substance grise ayant l'apparence de la baryte, qui contient les sels de potasse. Cette matière spongieuse, exposée à l'air au moment où elle vient d'être préparée, prend feu ; il faut donc la laisser refroidir dans le vase distillatoire, ou bien la plonger rapidement dans l'eau. Si l'on emploie un alambic pour opérer en grand, il est prudent de placer entre le chapiteau et le réfrigérant un gros tube de verre servant de tube de sûreté, et, de plus, de mettre un bouchon de liége à la place de la vis qui ferme l'ouverture destinée à l'introduction des liquides dans l'appareil distillatoire. Il arrive, en effet, quelquefois, que le savon, se boursouflant trop, est entraîné dans le serpentin, où il se solidifie immédiatement, et le dégagement considérable de gaz ferait sauter l'alambic, si l'on ne cassait le tube de verre.

La réaction a lieu vers 250° ; au-dessus de cette température, on s'expose à avoir des produits de décomposition.

L'alcool caprylique obtenu par la distillation de l'huile sur la potasse est parfaitement incolore, transparent, et n'a pas l'odeur désagréable que présentent habituellement les huiles traitées de la même manière ; cet alcool caprylique n'est cependant pas pur, et, après plusieurs distillations, on trouve dans la cornue un résidu brun, bien que le point d'ébullition de l'alcool paraisse constant. Ce résidu provient de l'action de la potasse sur les acides de l'huile autres que l'acide ricinolique, ou bien encore sur l'acide sébacique formé. On pourrait supposer que la présence de la glycérine n'est pas étrangère à cette altération, mais il n'en est rien : il est d'ailleurs facile de se procurer le savon de potasse exempt de glycérine en le séparant par l'eau salée ; en distillant ce savon avec un excès de potasse ou de soude, on retrouve les mêmes produits, et l'acide ricinolique même donne de l'alcool caprylique impur si la température n'a pas été bien ménagée.

Pour se procurer l'alcool très-pur, il ne faut pas s'en tenir à la distillation, en ne recueillant que les portions qui passent, le point d'ébullition étant constant, puisque, dans des opérations faites sur des quantités un peu considérables, on a pu distiller plusieurs litres d'alcool à une température fixe, et l'analyse a indiqué des nombres variables.

(M. Bouis.)

ACTION DU POTASSIUM ET DU SODIUM SUR L'ALCOOL CAPRYLIQUE.

ALCOOL CAPRYLIQUE POTASSÉ. $\frac{C^{16}H^{17}O^2}{K}$.

ALCOOL CAPRYLIQUE SODÉ. $\frac{C^{16}H^{17}O^2}{Na}$.

Le potassium attaque l'alcool caprylique en dégageant de l'hydrogène et prenant sa place. La combinaison qui se forme, rend la masse pâteuse : cette masse, d'abord blanche, prend une teinte jaune qui fonce de plus en plus et finit par devenir brun rougeâtre. L'addition de l'eau régénère l'alcool et produit de la potasse.

Lorsqu'on projette du sodium dans l'alcool caprylique, le métal est attaqué lentement; il se décape et reste parfaitement brillant. Si l'on chauffe, l'action devient très-vive : il se produit un abondant dégagement de gaz; le liquide blanchit et s'épaissit de plus en plus; le contact de l'air brunit rapidement la combinaison.

Afin d'éviter la présence de l'air, on peut opérer dans un petit ballon surmonté d'un tube recourbé et plongeant dans le mercure. L'alcool caprylique sodé, $\frac{C^{16}H^{17}O^2}{Na}$, ne fond pas; il est plus soluble à froid qu'à chaud dans l'alcool caprylique.

La propriété que possède l'alcool caprylique de rendre le sodium brillant est très-curieuse, et peut être mise à profit pour montrer le métal avec sa couleur propre : on le prendrait pour de l'argent récemment fondu. Pour arriver à ce résultat, il suffit d'ajouter quelques gouttes d'alcool caprylique au carbure destiné à conserver le sodium. Un échantillon de sodium ainsi décapé n'a pas perdu son aspect brillant après plusieurs mois de préparation.

Le potassium, placé dans les mêmes circonstances, ne se comporte pas comme le sodium : ce serait un moyen de distinguer ces métaux, si l'on ne voulait pas les détruire.

ACTION DU CHLORE SUR L'ALCOOL CAPRYLIQUE.

CHLOROCAPRYLAL. $\frac{C^{16}H^{11}O^2}{Cl^2}$.

Lorsque le chlore agit sur un alcool, l'action est généralement vive, et le liquide prend souvent feu; avec l'alcool caprylique, la température ne s'élève pas considérablement, et il n'est pas nécessaire de le refroidir; il y a formation d'acide chlorhydrique, et, par suite, production d'éther caprylchlorhydrique. Le chlore s'empare probablement d'une partie de l'hydrogène de l'alcool pour former de l'aldéhyde caprylique et l'acide

chlorhydrique obtenu agit sur une autre portion d'alcool pour produire le chlorure de capryle, comme l'indiqueraient les équations :

$$C^{16}H^{18}O^2 + 2Cl = C^{16}H^{16}O^2 + 2ClH.$$
$$C^{16}H^{18}O^2 + ClH = C^{16}H^{17}Cl + 2HO.$$

En continuant l'action du chlore sur l'alcool, jusqu'à ce que le gaz ne s'absorbe plus, même au soleil, on obtient un liquide très-dense, visqueux, blanc, lorsqu'il est bien lavé. Son odeur est forte, pénétrante; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Ce corps, qui a été désigné sous le nom de *chlorocaprylal*, a pour composition $C^{16}H^{11}Cl^6O^2$.

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR L'ALCOOL CAPRYLIQUE.

Les produits d'oxydation de l'alcool caprylique par l'acide azotique sont des acides gras qui varient selon la densité de l'acide employé et selon le temps de la réaction.

Toutes les fois que l'on fait réagir l'acide azotique sur l'alcool caprylique, l'action est vive et le dégagement de vapeurs nitreuses est abondant; il convient de commencer l'attaque avec précaution, si l'acide est trop concentré. Après avoir fait bouillir un certain temps, les deux liquides se mêlent intimement, et il passe à la distillation des acides gras volatils parmi lesquels on peut reconnaître facilement l'acide œnanthylique, l'acide butyrique et l'acide caprylique.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'ALCOOL CAPRYLIQUE.

ACIDE SULFOCAPRYLIQUE. — ÉTHER CAPRYLSULFURIQUE.

L'acide sulfurique froid agit sur l'alcool caprylique en fournissant de l'acide sulfocaprylique, de l'éther caprylsulfurique et des carbures d'hydrogène, selon les circonstances de l'opération. L'acide sulfurique ordinaire se dissout facilement dans l'alcool, et lui communique une teinte rose qui fonce de plus en plus; si l'on ne refroidit pas bien le mélange; en employant des parties égales, il y a habituellement dégagement d'acide sulfureux. Le liquide, saturé par les carbonates de plomb, de chaux ou de baryte, donne, par la filtration et l'évaporation, des sels cristallisés, dont on peut retirer l'acide sulfocaprylique.

L'acide sulfocaprylique est liquide, incolore, sirupeux, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool; lorsqu'on le chauffe, il noircit et se décompose; sa dissolution, soumise à l'ébullition, régénère l'alcool caprylique. L'acide sulfocaprylique a été obtenu en décomposant exactement le sulfocaprylate de baryte par l'acide sulfurique étendu, ou le sel de plomb par l'acide sulfhydrique, et évaporant la liqueur dans le vide sec.

L'emploi de l'acide sulfurique de Saxe est préférable pour la prépa-

ration de l'acide sulfocaprylique ; le mélange ne noircit pas, se colore en rouge et dégage moins d'acide sulfureux qu'avec l'acide sulfurique ordinaire. Il faut cependant éviter un contact trop prolongé qui a pour effet de donner des produits de décomposition. Dans ce cas, on voit à la surface du mélange une couche huileuse, transparente, qui augmente graduellement. Ce liquide décanté est insoluble dans l'eau, excessivement peu soluble dans l'alcool à froid. Sa densité est égale à 0,814 à 15°. Il n'a pas d'odeur sensible. Il bout vers 250° sans se colorer ; mais son point d'ébullition s'élève constamment, et le liquide acquiert alors une odeur désagréable qui rappelle celle de la sueur. Il brûle avec une flamme fuligineuse ; la potasse bouillante ne l'altère pas. Sa composition le représente comme un carbure d'hydrogène isomérique du caprylène, mais différent par toutes ses propriétés, odeur, saveur, densité, solubilité dans l'alcool, etc.

La formation de l'acide sulfocaprylique est presque toujours accompagnée de celle de l'éther caprylsulfurique et du caprylène ; il est facile de s'en convaincre par l'expérience suivante. Après avoir laissé séjourner pendant vingt-quatre heures l'alcool caprylique avec l'acide sulfurique, on verse par petites portions le mélange dans une dissolution très-concentrée de carbonate de potasse ; une vive effervescence a lieu, la température s'élève, et, par le repos, il se forme trois couches : l'inférieure est composée de sulfate de potasse cristallisé ; la couche du milieu, qui est liquide, ne renferme que du sulfate et du carbonate de potasse en dissolution très-concentrée, tandis que la couche supérieure, huileuse et jaune, constitue un mélange d'éther caprylsulfurique et de caprylène tenant en dissolution le sulfocaprylate de potasse. Cette dernière couche représente à peu près le double du volume de l'alcool employé. Vient-on à la traiter par l'eau, elle disparaît en grande partie ; la dissolution aqueuse, évaporée laisse déposer le sulfocaprylate de potasse à l'état de pureté ; la couche huileuse qui surnageait, est jaune, soluble dans l'alcool, insoluble dans la potasse ; par la distillation, ce liquide noircit, dégage de l'acide sulfureux, du caprylène, et laisse un résidu de charbon sans potasse.

La difficulté d'isoler le carbure d'hydrogène mélangé avec l'éther caprylsulfurique n'a pas permis jusqu'ici d'étudier ce dernier.

SULFOCAPRYLATES.

Le *sulfocaprylate de potasse* est un sel blanc, nacré, gras au toucher, soluble dans l'eau et dans l'alcool ; il est très-amer et laisse un arrière-goût sucré ; il brûle parfaitement et laisse un résidu de sulfate de potasse. On ne peut le sécher fortement sans le décomposer ; vers 100°, il rougit et devient acide. Ce sel, chauffé avec une dissolution de potasse, forme du sulfate de potasse et de l'alcool caprylique.

Le sulfocaprylate de potasse a été obtenu en saturant par du carbonate de potasse le produit résultant de l'action de l'acide sulfurique sur

l'alcool caprylique, évaporant à siccité et reprenant par l'alcool concentré bouillant, qui ne dissout pas le sulfate de potasse. L'alcool filtré laisse déposer par le refroidissement le sel en écailles nacrées. Un autre mode de préparation consiste à décomposer exactement le sel de baryte par le carbonate de potasse.

La composition de ce sel est représentée par la formule

$$2SO^3,C^{16}H^{17}O,KO,HO.$$

Le *sulfocaprylate de baryte* est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool : il se dépose de ses dissolutions en mamelons d'apparence gommeuse, présentant au centre des cristaux rayonnés ; on l'a quelquefois obtenu cristallisé en fines aiguilles dans l'alcool. Il est très-difficile de sécher ce sel ; au-dessous de 100°, dans l'étuve, il perd constamment de l'eau ; il rougit et se décompose même dans le vide, dès qu'il ne contient plus d'eau de cristallisation. Il est amer et laisse un arrière-goût sucré. On le prépare comme le précédent, en remplaçant le carbonate de potasse par le carbonate de baryte et séparant par la filtration le sel soluble ; il sert à préparer les autres sulfocaprylates, ainsi que l'acide sulfocaprylique. Par la calcination, il laisse un résidu de sulfate de baryte.

Il est représenté par la formule

$$2SO^3,C^{16}H^{17}O,BaO + 3HO.$$

ACTION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE SUR L'ALCOOL CAPRYLIQUE. — PHOSPHOCAPRYLATES.

L'acide phosphorique est susceptible de former avec l'alcool caprylique de l'acide phosphocaprylique, qui donne des sels de plomb, de chaux et de baryte solubles. Il est convenable d'employer l'acide phosphorique vitreux et de le laisser longtemps en contact, en agitant souvent le vase qui le renferme.

ALDÉHYDE CAPRYLIQUE.

Nous avons déjà fait observer, en traitant de la préparation de l'alcool caprylique, que, pour obtenir de l'alcool caprylique pur, il fallait le distiller plusieurs fois sur la potasse solide, afin de détruire une matière étrangère qui devient brune et visqueuse. Cette substance, qui peut ne se trouver dans l'alcool caprylique qu'en très-minimes proportions, est formée en grande partie d'aldéhyde caprylique qui se produit dans les circonstances suivantes :

On forme du ricinolate de soude pur au moyen de l'acide ricinolique pur, extrait de la ricinolamide. En ajoutant du sel marin à la liqueur, on détermine la séparation du ricinolate de soude, qu'on lave à l'eau salée, puis à l'eau pure. Ce savon exprimé, puis desséché, fournit à la

distillation un liquide parfaitement limpide, réduisant l'azotate d'argent en couche miroitante et se combinant avec les bisulfites alcalins. Pendant la réaction, il ne se dégage aucun gaz : le résidu de la cornue ne contient pas une trace d'acide sébacique.

L'aldéhyde caprylique peut encore être obtenu directement avec l'huile de ricin. A cet effet, on saponifie cette huile avec la soude, et, comme précédemment, on enlève l'excès d'alcali par le chlorure de sodium ; le savon, bien exprimé, est dissous de nouveau dans l'eau et précipité de nouveau par le sel, de manière à enlever les dernières traces de soude libre. Après l'avoir lavé à l'eau salée, puis à l'eau pure, on l'exprime à une forte presse et on le dessèche complétement.

Ce savon, soumis par petites portions à la distillation, fournit un liquide limpide, incolore, bouillant vers 172°, réduisant l'azotate d'argent ammoniacal en couche miroitante et se combinant avec les bisulfites alcalins. Ce liquide, traité à chaud par la potasse solide, brunit fortement et forme une masse spongieuse sans pouvoir distiller; l'addition de l'eau détermine la séparation d'une couche huileuse brune qui possède les mêmes propriétés que le résidu de la distillation de l'alcool caprylique brut avec de la potasse. Le boursouflement du savon rend la conduite de l'opération difficile.

Le sel de soude, resté dans la cornue, fournit des acides dans lesquels on ne peut constater la présence de l'acide sébacique.

Les mêmes matières se forment plus facilement en distillant à une basse température le savon de baryte, obtenu par l'action réciproque du chlorure de baryum et du savon de potasse ou de soude. Ce savon de baryte se sépare de l'eau dans laquelle on le chauffe ; il fond au-dessous de 100° ; il est très-élastique, s'étire en fils qui deviennent très-cassants ; il ne se boursoufle pas par l'action d'une chaleur modérée.

Ainsi, par la distillation sèche des ricinolates, sans excès d'alcali, on donne naissance à un liquide qui présente la composition de l'aldéhyde caprylique. Dans ce cas, on n'obtient ni alcool caprylique, ni acide sébacique, ce qui s'accorde avec l'absence de dégagement d'hydrogène.

Examinons maintenant ce qui se produit dans la préparation de l'alcool caprylique.

En chauffant l'huile de ricin avec un excès de potasse ou de soude, il est facile de comprendre, d'après ce qui précède, que l'on peut obtenir à volonté de l'alcool caprylique ou de l'aldéhyde caprylique. Si, en effet, la température est élevée assez brusquement pour fondre l'alcali, il y a formation d'alcool à peu près pur, en même temps qu'il se dégage de l'hydrogène, et alors on constate la présence de l'acide sébacique dans le savon, comme l'indique l'équation :

$$\underbrace{C^{36}H^{34}O^{6}}_{\text{Acide ricinolique.}} + 2(KO,HO) = \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^{20}H^{16}O^{8} \\ K^{2}. \end{matrix}\right\}}_{\text{Sébate de potasse.}} + \underbrace{C^{16}H^{18}O^{2}}_{\text{Alcool caprylique.}} + 2H.$$

Mais si l'expérience est conduite très-lentement, si la température ne dépasse pas 225° ou 230°, le produit de la distillation se composera, malgré le grand excès d'alcali, d'un mélange en proportions variables d'alcool et d'aldéhyde. Le savon contiendra une quantité d'acide sébacique d'autant moins grande qu'il y aura eu plus d'aldéhyde et par suite moins d'alcool.

En se plaçant dans ces dernières conditions, c'est-à-dire en ménageant la température, le liquide distillé, traité par le bisulfite de soude ou d'ammoniaque, se prend en une masse cristalline ou gélatineuse, que l'on presse fortement dans un linge fin pour faire écouler l'alcool caprylique et l'excès du sel employé. La matière exprimée est décomposée par l'eau chaude et recombinée avec le bisulfite jusqu'à ce que le produit soit pur; la combinaison est insoluble dans l'alcool froid.

L'aldéhyde caprylique est un liquide incolore, très-réfringent, dont la densité est égale à 0,818 à 19°; il entre en ébullition à 171° sous la pression ordinaire. Son odeur est assez forte et rappelle celle du fruit du bananier : sa saveur est caustique; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther et les huiles grasses; il brûle avec une très-belle flamme éclairante, sans fumée.

L'aldéhyde caprylique réduit l'azotate d'argent ammoniacal en donnant un beau miroir métallique; il ne paraît pas s'oxyder à froid sous l'influence de l'air, ni même de l'oxygène. Le ballon étant au contraire chauffé, l'aldéhyde se colore immédiatement par le passage de l'air, et la matière s'acidifie rapidement : la réaction que l'oxygène exerce à chaud est si rapide, qu'une explosion peut s'ensuivre.

L'acide azotique exerce une action très-vive sur l'aldéhyde caprylique et donne à peu près les mêmes produits qu'avec l'alcool caprylique. La potasse la brunit et la transforme en une matière brune, visqueuse, non volatile, que nous avons déjà signalée à l'occasion de la purification de l'alcool caprylique.

L'aldéhyde caprylique se combine avec les bisulfites alcalins, sans qu'on puisse observer la moindre élévation de température, et ce caractère le distingue de l'œnanthol, qui, traité de la même manière, produit une élévation de température considérable. Une autre particularité qui ne permet pas de confondre ces deux aldéhydes, c'est que les combinaisons obtenues avec les bisulfites et l'aldéhyde caprylique sont insolubles dans l'eau chargée de bisulfite, tandis que le contraire a lieu avec l'œnanthol; pour ce dernier, on ne peut détruire le composé qu'au moyen du carbonate de soude ou d'un acide, tandis que l'eau suffit pour séparer l'aldéhyde caprylique du bisulfite.

Dans la préparation de l'aldéhyde caprylique par la distillation sèche des ricinolates, on n'observe ni dégagement de gaz, ni formation d'acide sébacique. L'acide qui reste en combinaison avec l'alcali est très-visqueux et finit par prendre une consistance pâteuse. (M. Bouis.)

ÉTHER CAPRYLCHLORHYDRIQUE. $C^{16}H^{17}Cl$.

L'éther caprylchlorhydrique est un liquide incolore, insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool : sa dissolution alcoolique n'exerce aucune action sur les sels d'argent. Sa densité est plus faible que celle de l'eau. Il possède une odeur très-prononcée d'orange. Son point d'ébullition reste assez longtemps fixe à 175°; mais comme il s'élève ensuite graduellement, sa densité de vapeur n'a pu être déterminée expérimentalement.

L'éther caprylchlorhydrique peut être préparé directement par l'acide chlorhydrique et l'alcool caprylique, ou bien encore par l'action du perchlorure de phosphore sur cet alcool. Pour l'obtenir, on place de l'alcool caprylique dans un ballon à long col, et l'on projette par petites portions du perchlorure de phosphore; une vive réaction se manifeste; la température s'élève considérablement, et si le ballon n'était pas maintenu dans l'eau, l'alcool serait en partie volatilisé. Lorsque le perchlorure de phosphore, mis en excès, n'agit plus à froid, on chauffe le ballon ou bien on distille le liquide. On y ajoute ensuite avec précaution de l'eau, qui décompose le chloroxyde de phosphore formé, tandis que l'éther vient surnager : on le lave à plusieurs reprises avec de l'eau chargée d'un peu de carbonate de soude, puis avec de l'eau seule, et on le soumet enfin à la distillation.

L'alcool caprylique absorbe rapidement l'acide chlorhydrique gazeux avec élévation de température et augmentation de volume. Il n'y a là qu'une véritable dissolution, puisque en chauffant, l'acide chlorhydrique se dégage et la matière première non modifiée reste. On peut recommencer l'opération plusieurs fois et arriver à un résultat identique; mais il n'en est plus de même, si, après avoir saturé l'alcool par l'acide, ou bien après l'avoir mélangé avec une dissolution concentrée du même acide, on le porte à 120° ou 130° dans un tube scellé. La réaction a lieu alors; le liquide brunit, et en ouvrant le tube, on trouve que l'éther s'est formé. Il ne reste qu'à le laver pour le reconnaître à ses caractères. Ce mode de préparation ne donne jamais l'éther pur; il contient beaucoup d'alcool, et il faudrait probablement recommencer plusieurs fois le traitement par l'acide chlorhydrique.

ÉTHER CAPRYLBROMHYDRIQUE. $C^{16}H^{17}Br$.

L'éther caprylbromhydrique est liquide, plus dense que l'eau; son odeur est tellement analogue à celle de l'éther caprylchlorhydrique, qu'il est impossible de les distinguer par ce caractère ; comme ce dernier il est insoluble dans l'eau, comme lui il se dissout facilement dans l'alcool. Il brûle avec une flamme très-fuligineuse, verte sur les bords. Il bout à 190°, mais le point d'ébullition finit par s'élever; l'éther se colore alors et se décompose. L'éther caprylbromhydrique précipite les sels d'argent; mais l'action n'est pas aussi rapide qu'avec l'éther capryliodhydrique.

La préparation de ce composé est assez simple. Elle consiste à mettre dans un ballon de l'alcool caprylique et un fragment de phosphore, à verser ensuite du brome par petites quantités ; l'alcool, d'abord coloré en rouge, devient incolore, et la température s'élève ; on ajoute du brôme jusqu'à ce que tout le phosphore ait disparu. On recommence ainsi tant que le liquide reste incolore ; après cela, on le chauffe légèrement pour dégager les vapeurs d'acide bromhydrique ; on porte à l'ébullition, et l'on recueille le produit qui passe vers 190°, point où la température reste longtemps stationnaire. L'éther, lavé avec une dissolution étendue de carbonate de soude, est ensuite redistillé seul.

L'éther caprylbromhydrique, ainsi préparé, dissous dans l'alcool et versé dans une dissolution alcoolique d'azotate d'argent, forme lentement un précipité de bromure d'argent contenant tout le brome de l'éther ; c'est le procédé qui a été suivi pour la détermination du brôme, sans avoir recours à la combustion avec la chaux.

ÉTHER CAPRYLIODHYDRIQUE. $C^{16}H^{17}I$.

L'éther capryliodhydrique est un liquide dont l'odeur rappelle celle de l'éther précédent ; il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, plus soluble dans l'alcool bouillant. Sa densité est égale à 1,310 à 16°, et se colore en rouge intense par de l'iode mis en liberté. En l'agitant à froid avec du mercure, on le rend incolore, et il reprend sa couleur par son exposition à la lumière. Si on le chauffe en présence du mercure, il se forme du protoiodure de mercure vert insoluble et du biiodure qui se dissout à chaud et se dépose ensuite par le refroidissement sur les parois du vase en aiguilles jaunes passant facilement au rouge ; une action prolongée enlève tout l'iode et laisse du caprylène, par suite d'un dégagement d'hydrogène :

$$C^{16}H^{17}I + 2Hg = C^{16}H^{16} + Hg^2I + H.$$

L'éther capryliodhydrique, en dissolution dans l'alcool, précipite les sels d'argent. Aussi cette propriété a-t-elle été mise à profit pour doser rapidement l'iode dans l'éther et pour produire des éthers par double décomposition avec les sels d'argent solubles. La réaction est si nette et si prompte, que l'on peut employer pour le dosage de l'iode des dissolutions titrées d'argent.

Cet éther s'obtient en plaçant un fragment de phosphore dans l'alcool caprylique et ajoutant de l'iode par petites portions. Le liquide, d'abord rouge, devient incolore ; par suite de l'élévation de température, le phosphore fond et se transforme souvent en iodure de phosphore solide qui agit difficilement. On évite cet inconvénient en ajoutant le phosphore par petits fragments et seulement lorsque le liquide ne se décolore plus par l'addition de l'iode. On finit par avoir une liqueur répandant des fumées

blanches très-abondantes et on la soumet à la distillation. Il passe de l'eau et un liquide incolore, plus léger que l'eau, composé en grande partie de caprylène ; le point d'ébullition s'élève sans cesse ; vers 200°, le liquide prend une très-belle couleur violette et distille coloré en entraînant des vapeurs intenses de phosphore, d'acide phosphorique et d'hydrogène phosphoré. Le produit de la distillation, lavé au carbonate de soude, puis à l'eau, est de nouveau distillé en fractionnant les portions recueillies ; le point d'ébullition reste fixe à 210°.

La composition de l'éther capryliodhydrique ainsi obtenu est représentée par la formule $C^{16}H^{17}I$.

Comme résidu de la distillation, on trouve dans la cornue du phosphore rouge, ainsi qu'un liquide sirupeux.

L'expérience a démontré que les proportions les plus convenables pour obtenir l'éther capryliodhydrique, sont 100 d'alcool caprylique, 50 d'iode et 6 de phosphore.

Pendant la réaction, il se produit presque toujours un carbure d'hydrogène.

Lorsque l'on chauffe l'alcool avec le phosphore et l'iode, il se forme deux couches, l'une huileuse, l'autre aqueuse ; cette dernière, agissant sur l'acide hypophosphoreux, donne de l'acide phosphorique et de l'hydrogène phosphoré, et il serait possible que le carbure d'hydrogène fût produit par l'action de l'acide phosphorique sur l'alcool.

Dans cette préparation, on obtient quelquefois sur les parois de la cornue des cristaux cubiques d'iodhydrate d'hydrogène phosphoré PhH^3,HI, résultant de la réaction indiquée ci-dessus. Cette combinaison, qui se décompose par l'action de l'eau en acide iodhydrique et en hydrogène phosphoré, est nuisible au succès de l'opération, et il faut faire en sorte d'éviter qu'elle ne se forme.

On admet généralement que, dans les éthers bromhydriques ou iodhydriques, le brôme et l'iode ne sont pas sous la même forme que dans les bromures ou iodures métalliques, car il faut détruire la matière organique pour que les sels d'argent accusent leur présence.

Cet argument, que l'on fait valoir contre la théorie des radicaux organiques, n'a pas une grande valeur, puisque nous pouvons obtenir avec les éthers caprylbromhydrique ou capryliodhydrique les mêmes réactions qu'avec le bromure ou l'iodure de potassium, et produire les éthers par double décomposition.

Tout récemment M. Wurtz a fait voir qu'on se procure les éthers composés en chauffant ensemble, dans des tubes fermés, les éthers iodhydriques avec les sels d'argent bien secs. Ce procédé, dans les circonstances ordinaires, sera d'une grande utilité pour la préparation des éthers qu'il serait difficile et même souvent impossible d'obtenir différemment.

La propriété inattendue que possèdent les éthers bromhydrique et iodhydrique de la série caprylique, permettra d'obtenir avec la plus

grande facilité tous les éthers correspondants aux acides qui donnent des sels d'argent solubles dans l'eau ou dans l'alcool. Il suffit pour cela de dissoudre l'éther capryliodhydrique dans l'alcool et d'y verser une dissolution alcoolique, si cela est possible, d'un sel d'argent, jusqu'à ce qu'il ne se forme plus de précipité ; par double décomposition, il se fait de l'iodure d'argent insoluble et de l'éther correspondant à l'acide du sel d'argent. On filtre, et l'addition de l'eau en sépare l'éther sans aucune altération.

En remplaçant l'éther capryliodhydrique par l'éther caprylbromhydrique, le précipité n'apparaît pas immédiatement, et il est bon de favoriser la réaction en agitant le liquide.

ACTION DES MÉTAUX ALCALINS SUR LES ÉTHERS CHLORHYDRIQUE, BROMHYDRIQUE, IODHYDRIQUE DE LA SÉRIE CAPRYLIQUE.

En mettant en contact à froid l'éther caprylchlorhydrique avec du potassium, ou mieux avec du sodium, on voit aussitôt le métal se recouvrir d'une couche blanche qui se détache par l'agitation et se trouve immédiatement remplacée par une autre ; le liquide devient pâteux, et si l'on exprime la masse et qu'on ajoute, dans le liquide qui en provient, une nouvelle proportion de métal, le même phénomène se reproduit : on obtient en définitive un liquide ne renfermant plus de chlore et ne s'altérant pas par son ébullition sur du sodium.

Ce liquide est plus léger que l'eau : il brûle avec une très-belle flamme. Sa composition peut être représentée par la formule $C^{16}H^{17}$.

Cette formule indique que l'éther caprylchlorhydrique a perdu le chlore pour donner un composé qui peut être considéré comme le radical capryle $\left\{\begin{matrix}C^{16}H^{17}\\C^{16}H^{17}\end{matrix}\right\}$, ou bien comme un mélange d'hydrure de capryle et de caprylène résultant de son dédoublement :

$$\underbrace{\left\{\begin{matrix}C^{16}H^{17}\\C^{16}H^{17}\end{matrix}\right\}}_{\text{Capryle.}} = \underbrace{C^{16}H^{18}}_{\text{Hydrure de capryle.}} + \underbrace{C^{16}H^{16}}_{\text{Caprylène.}}.$$

La réaction est bien différente si l'on opère à chaud. Dès que l'on chauffe du sodium avec l'éther caprylchlorhydrique, le métal prend une teinte violette, se gonfle considérablement ; la température s'élève, et il y a dégagement d'hydrogène ; la belle couleur pourpre violet disparaît, et il se produit du chlorure de sodium, qui, absorbant le liquide, forme une masse pâteuse. Pour obvier à cet inconvénient, il suffit de faire communiquer plusieurs cornues en cascade et de placer dans chacune des fragments de sodium en introduisant ensuite de l'éther caprylchlorhydrique dans la cornue supérieure et en chauffant : la réaction devient

très-vive; il se dégage de l'hydrogène en abondance; la matière violette, formée d'abord, disparaît, et le liquide volatil, arrivant moins chargé de chlore dans la deuxième et dans la troisième cornue, produit le composé violet avec une grande rapidité.

Pour être certain que l'opération est terminée, on fait repasser dans les cornues le liquide recueilli à l'extrémité de l'appareil, ou bien on le fait bouillir sur du sodium dans un petit ballon surmonté d'un tube pour condenser les vapeurs, jusqu'à ce que la matière violette ne se produise plus.

Le liquide distillé présente toutes les propriétés du caprylène; il bout, comme ce dernier, à 125°; il a la même densité, la même odeur, la même saveur; il possède la même composition et la même densité de vapeur.

L'action du sodium sur l'éther caprylchlorhydrique à froid diffère de l'action qu'il exerce à chaud. Ces deux réactions peuvent être exprimées par les équations :

$$2(C^{16}H^{17}Cl) + 2Na = \left\{\begin{matrix} C^{16}H^{17} \\ C^{16}H^{17} \end{matrix}\right\} + 2ClNa.$$

$$2(C^{16}H^{17}Cl) + 3Na = \left\{\begin{matrix} C^{16}H^{16} \\ C^{16}H^{15} \\ Na \end{matrix}\right\} + ClNa + H. \quad ClNa + 2H.$$

Cette matière violette se conserve très-bien dans le caprylène ou dans l'huile de naphte; l'eau, l'alcool, et en général tous les liquides oxygénés, la décomposent. Exprimée entre des feuilles de papier et exposée à l'air, elle devient blanchâtre; il se forme de la soude et du chlorure de sodium. L'éther chlorhydrique en grand excès la décompose; le chlore la détruit aussi. Projetée dans l'eau, elle la décompose avec énergie. La dessiccation dans le vide lui fait prendre une teinte plus claire. Par la calcination, elle dégage beaucoup d'hydrogène et laisse pour résidu du charbon renfermant du sodium très-divisé.

On pourrait considérer ce composé comme étant un chlorure combiné avec le carbure $C^{16}H^{16}$, et dans lequel l'hydrogène serait remplacé par son équivalent métallique, de sorte qu'on aurait :

$$\left\{\begin{matrix} C^{16}H^{15} \\ Na \end{matrix}\right\} ClNa.$$

Cette manière de voir est fondée sur les réactions suivantes :

Le composé violet se forme lorsqu'on traite l'éther caprylchlorhydrique par le sodium, et cela tendrait à faire supposer qu'il s'est produit un corps de la nature des radicaux métalliques, comme $\left(\begin{matrix} C^4H^5 \\ M \end{matrix}\right)Cl$, $\left(\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ M \end{matrix}\right)Cl$, etc., et, par conséquent, représenté par $\left(\begin{matrix} C^{16}H^{17} \\ M \end{matrix}\right)Cl$.

Mais cette hypothèse ne peut être admise, lorsqu'on observe que le

même composé se produit directement avec le carbure $C^{16}H^{16}$. Ainsi, lorsqu'on chauffe le caprylène $C^{16}H^{16}$ avec du sodium, il n'y a aucune action; si l'on fait intervenir du chlore sec, le composé violet prend naissance à l'instant même. La substance violette a été préparée en faisant bouillir du carbure $C^{16}H^{16}$ sur du sodium et dirigeant dans le liquide un courant de chlore sec; la matière violette est alors très-abondante, et, si le sodium est en excès, il reste un liquide qui possède la composition et les propriétés du caprylène. Il y a dégagement d'hydrogène provenant, soit de la combinaison formée, soit de la décomposition, par le métal, de l'acide chlorhydrique produit aux dépens d'une partie du carbure d'hydrogène :

$$C^{16}H^{16} + 2Na + Cl = \begin{pmatrix} C^{16}H^{15} \\ Na \end{pmatrix} ClNa + H.$$

L'expérience prouve donc que, dans le composé violet, il entre un carbure contenant moins d'hydrogène que le radical capryle, et elle fait voir aussi que ce carbure doit être $C^{16}H^{16}$.

Le carbure d'hydrogène $C^{16}H^{16}$, traité par le chlore de manière à donner des produits de substitution, étendu d'huile de naphte et chauffé avec du sodium, ne produit la réaction indiquée que si l'on ajoute du carbure $C^{16}H^{16}$ non modifié.

La présence du chlore et du caprylène étant indispensable à la formation du corps violet, ce dernier peut être préparé facilement en employant du caprylène additionné de quelques gouttes d'éther caprylchlorhydrique, ou simplement du produit de l'action du chlore sur le caprylène; on règle ainsi la réaction, et, au moment où elle commence, on agite avec une baguette pour bien diviser le sodium. La matière violette ainsi préparée a pu être desséchée à 130° dans le vide sans se décomposer; mais, par l'exposition à l'air, elle a pris feu plusieurs fois, probablement à cause de la présence de parcelles de sodium très-divisées, auxquelles on peut attribuer aussi le dégagement d'hydrogène par le contact de l'eau.

Le corps violet, décomposé par l'eau, donne un dégagement d'hydrogène, de la soude, du chlorure de sodium, ainsi qu'un liquide plus léger que l'eau, qui possède les propriétés du caprylène. La difficulté de purifier ce composé et de le débarrasser de l'excès de chlorure de sodium ou de sodium n'a pas permis d'en faire l'analyse exacte.

L'éther caprylchlorhydrique, chauffé avec du sodium dans un tube fermé, a donné le même composé violet.

Tout ce qui a été dit pour l'éther caprylchlorhydrique peut aussi s'appliquer aux éthers capryliodhydrique ou caprylbromhydrique, ou simplement à l'iode ou au brome dissous dans le caprylène.

ÉTHER CAPRYLSULFHYDRIQUE. $C^{16}H^{17}S$.

L'éther caprylsulfhydrique est liquide, plus léger que l'eau, très-peu

soluble dans l'alcool ; son odeur est désagréable ; il se décompose par la chaleur. Il se prépare en chauffant dans un ballon de l'éther capryliodhydrique et du monosulfure de sodium dissous dans l'alcool ; le mélange se trouble, et, après quelques instants, l'éther caprylsulfhydrique se sépare sous forme d'un liquide huileux, insoluble dans l'alcool chargé de sulfure ou d'iodure de sodium. La formule

$$C^{16}H^{17}I + NaS = C^{16}H^{17}S + NaI$$

représente la réaction.

ÉTHER CAPRYLAZOTIQUE. $C^{16}H^{17}O,AzO^5$.

La préparation de l'éther caprylazotique ne présente aucune difficulté, lorsqu'on s'appuie sur ce que nous avons déjà dit en parlant de l'éther capryliodhydrique. On dissout l'éther capryliodhydrique dans l'alcool bouillant et l'on verse une dissolution alcoolique d'azotate d'argent neutre; une double décomposition produit de l'iodure d'argent et de l'éther caprylazotique qui reste dissous ; en séparant l'iodure d'argent par le filtre, on obtient une liqueur alcoolique, dont l'eau sépare l'éther sous forme huileuse.

Cette réaction est analogue à celle d'un iodure alcalin, $C^{16}H^{17}$, jouant complétement le rôle d'un métal :

$$C^{16}H^{17}I + AgO,AzO^5 = C^{16}H^{17}O,AzO^5 + AgI.$$

L'éther caprylazotique est plus léger que l'eau, soluble dans l'alcool; son odeur est agréable et se rapproche beaucoup de celle de l'éther caprylacétique; il brûle bien. Soumis à l'action de la chaleur, il commence à bouillir vers 80° ; mais si la température s'élève, l'éther noircit et se décompose en laissant un résidu de charbon : les derniers produits de la distillation ont une odeur très-forte et très-acide.

L'éther caprylazotique, bouilli avec une dissolution alcoolique de potasse, donne naissance à des cristaux d'azotate de potasse et à de l'alcool caprylique.

ÉTHER CAPRYLACÉTIQUE. $C^{16}H^{17}O,C^4H^3O^3$.

L'éther caprylacétique est un liquide d'une odeur de fruits très-agréable; il est plus léger que l'eau, dans laquelle il ne se dissout pas; il est soluble dans l'alcool. Son point d'ébullition est fixe à 193° ; il brûle avec une belle flamme. L'acide sulfurique le dissout et l'addition de l'eau le sépare de nouveau. Si l'acide est concentré, l'éther se colore en rouge, et il y a formation d'acide sulfureux et de caprylène.

L'éther caprylacétique, bouilli avec la potasse, donne de l'acétate de potasse, et l'alcool caprylique se régénère.

Cet éther a été obtenu directement en distillant l'alcool caprylique avec de l'acide acétique dans lequel il est très-soluble, ou bien en faisant passer d'abord un courant de gaz chlorhydrique dans la même dissolution et séparant ensuite l'éther par l'addition de l'eau.

Mais il est préférable d'employer l'acétate de soude et l'acide sulfurique. On prend à cet effet de l'alcool caprylique dissous dans l'acide sulfurique et on le verse sur l'acétate de soude ; il se produit ordinairement une coloration violette, très-belle, qui disparaît dès qu'on chauffe. L'éther acétique distillé est bien lavé, desséché et redistillé de nouveau, pour ne recueillir que ce qui passe à une température fixe.

Enfin, l'éther caprylacétique a été obtenu en faisant bouillir une dissolution alcoolique d'éther capryliodhydrique avec de l'acétate d'argent cristallisé ; l'acétate, étant légèrement soluble dans l'alcool, se décompose et fournit l'éther qui reste dissous ; on filtre et l'on évapore au bain-marie, ou bien on ajoute de l'eau qui sépare l'éther.

ALCOOL CÉTIQUE, ALCOOL ÉTHALIQUE. $C^{32}H^{33}O,HO$.

C^{32}	2400,00	.....	79,33
H^{33}	412,50	.....	13,63
O	100,00	.....	3,30
HO.....	112,50	.....	3,74
	3023,00		100,00

L'éthal est solide : il entre en fusion à 40° et se volatilise à l'abri de l'air sans éprouver aucune altération. Chauffé avec de l'acide phosphorique anhydre, il donne naissance à un carbure d'hydrogène, le *cétène*, qui bout à 275° et dont la formule $C^{32}H^{32}$ représente 4 volumes de vapeur.

Lorsqu'on traite l'éthal par l'acide sulfurique, on le transforme en un acide nommé *acide sulfocétique*, qui a pour formule $C^{32}H^{33}O,(SO^3)^2,HO$. (MM. Dumas et Péligot.)

L'éthal, distillé avec le perchlorure de phosphore, donne naissance à un liquide $C^{32}H^{33}Cl$, qui a reçu le nom de *chlorure de cétyle* ou de *chlorhydrate de cétène*. (MM. Dumas et Péligot.)

Lorsqu'on chauffe l'éthal avec un mélange de chaux et de potasse, on détermine son oxydation, et on le transforme en *éthalate* ou *cétate de potasse*, $KO,C^{32}H^{31}O^3$. On voit que dans ce cas l'éthal perd 2 équivalents d'hydrogène et gagne 2 équivalents d'oxygène.

Si l'on fait réagir à 100° le sodium sur l'éthal, il se produit un composé nouveau qui a pour formule $NaO,C^{32}H^{33}O$ (*éthal sodé, cétylate de soude*). Ce corps, traité par l'iodure de cétyle (*éther cétyliodhydrique*),

donne l'*oxyde de cétyle*, $C^{32}H^{33}O$, qui correspond à l'éther ordinaire C^4H^5O.

Le potassium attaque aussi l'éthal et forme un composé analogue à l'éthal sodé. (M. FRIDAU.)

L'éthal se prépare en saponifiant la cétine par la chaux. On traite la masse par l'alcool, qui ne dissout que l'éthal et laisse l'éthalate de chaux. L'éthal doit être purifié par plusieurs cristallisations dans l'éther.

OXYDE DE CÉTYLE. $C^{32}H^{33}O$.

C^{32}	2400,00	.....	82,40
H^{33}	412,50	.....	14,16
O	100,00	.....	3,44
	2912,50		100,00

L'oxyde de cétyle est solide, cristallisable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, Il fond à 55° et distille vers 300° sans s'altérer sensiblement. Pour l'obtenir, on traite à la température de 110° l'iodure de cétyle par l'éthal sodé : il se forme de l'oxyde de cétyle et de l'iodure de sodium, qu'on enlève par des lavages à l'eau bouillante. On fait ensuite cristalliser l'oxyde de cétyle dans l'alcool ou l'éther. (M. FRIDAU.)

CÉTYLOXANTHATE DE POTASSE.

Ce sel a été découvert par MM. La Provostaye et Desains. Il a pour formule $KO,C^{32}H^{33}O,(CS^2)^2$, et correspond au xanthate de potasse $KO,C^4H^5O,(CS^2)^2$.

Le cétyloxanthate de potasse est blanc, inodore, insipide, très-hygrométrique et facilement altérable.

Pour le préparer, on dissout l'éthal dans le sulfure de carbone jusqu'à saturation, et l'on ajoute à la liqueur de l'hydrate de potasse et de l'alcool.

Le mélange, après avoir été chauffé à une température un peu inférieure au point d'ébullition de l'alcool, est abandonné à lui-même et décanté. La liqueur claire laisse déposer en se refroidissant des paillettes légères qu'on lave avec une petite quantité d'alcool froid, et qu'on redissout en dernier lieu dans l'alcool absolu.

CHLORURE DE CÉTYLE. $C^{32}H^{33}Cl$.

C^{32}	2400,00	.....	73,71
H^{33}	412,50	.....	12,66
Cl	443,20	.....	13,63
	3255,70		100,00

Ce corps est oléagineux et moins dense que l'eau. Pour l'obtenir, il

faut distiller un mélange formé de volumes égaux d'éthal et de perchlorure de phosphore en fragments, et recueillir seulement les derniers produits qui passent à la distillation.

Le chlorure de cétyle, ainsi préparé, est purifié par une rectification sur du perchlorure de phosphore, lavé à l'eau froide et desséché dans le vide à la température de 120°. (MM. DUMAS et PÉLIGOT.)

ÉTHER CÉTYLOBROMHYDRIQUE. — BROMURE DE CÉTYLE. $C^{32}H^{33}Br$.

C^{32}	2400,00		62,95
H^{33}	412,50		10,81
Br	1000,00		26,24
	3812,50		100,00

Le bromure de cétyle est solide, incolore, soluble dans l'alcool et l'éther. Il fond à 15° et se décompose par la distillation. On le produit en faisant agir simultanément le brôme et le phosphore sur l'éthal fondu. (M. FRIDAU.)

ÉTHER CÉTYLOIODHYDRIQUE. — IODURE DE CÉTYLE. $C^{32}H^{33}I$.

C^{33}	2400,00		54,56
H^{33}	412,50		9,37
I	1586,00		36,07
	4398,50		100,00

L'iodure de cétyle est solide, cristallisable, soluble dans l'alcool, dans l'éther, et insoluble dans l'eau. Il fond à 22°, et s'altère par la distillation.

Quand on traite à 110° l'iodure de cétyle par l'éthal sodé, il se forme de l'iodure de sodium et de l'oxyde de cétyle :

$$\underbrace{C^{32}H^{33}I}_{\text{Iodure de cétyle.}} + \underbrace{NaO,C^{32}H^{33}O}_{\text{Éthal sodé.}} = NaI + \underbrace{2C^{32}H^{33}O}_{\text{Oxyde de cétyle.}}.$$

Sous l'influence du gaz ammoniac sec, l'iodure de cétyle se convertit en *tricétyliaque*, $C^{98}H^{99}Az$.

L'aniline attaque l'iodure de cétyle à une douce chaleur, et donne naissance à deux bases organiques particulières, la *cétylphényliaque*, $C^{44}H^{39}Az$, et la *dicétylphényliaque*, $C^{76}H^{71}Az$.

L'iodure de cétyle se prépare de la manière suivante. On introduit du phosphore dans de l'éthal chauffé à 120° au bain d'huile; puis, en agitant continuellement la masse, on y projette peu à peu un excès d'iode. Il se produit de l'acide iodhydrique, de l'acide phosphoreux, de l'iodure de phosphore qui cristallise, et de l'iodure de cétyle, qui, à cette température, reste à l'état liquide. Lorsque la réaction paraît terminée, on décante

l'iodure de cétyle, et après l'avoir lavé à l'eau froide, au contact de laquelle il se solidifie, on le fait cristalliser dans l'alcool.

(M. FRIDAU.)

ÉTHER CÉTYLOSULFHYDRIQUE. — SULFURE DE CÉTYLE. $C^{32}H^{33}S$.

C^{32}	2400,00		79,66
H^{33}	412,50		13,69
S	200,00		6,65
	3012,50		100,00

Le sulfure de cétyle présente l'aspect de paillettes brillantes, qui fondent à 57°,5, se dissolvent facilement dans l'éther, dans l'alcool bouillant, et sont fort peu solubles dans l'alcool froid.

La dissolution alcoolique du sulfure de cétyle précipite en blanc l'acétate de plomb dissous dans l'alcool.

On prépare le sulfure de cétyle en faisant réagir à l'ébullition une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium sur le chlorure de cétyle. Il se produit du chlorure de potassium qui se précipite, et du sulfure de cétyle qui se rend, sous forme huileuse, à la surface de la dissolution alcoolique, où il se solidifie par le refroidissement.

Le sulfure de cétyle ainsi obtenu doit être lavé avec de l'eau froide, fondu dans de l'eau bouillante et soumis à des cristallisations répétées dans un mélange d'alcool et d'éther jusqu'à ce que son point de fusion se fixe à 57°,5. (M. FRIDAU.)

MERCAPTAN CÉTYLIQUE. $C^{32}H^{33}S,HS$.

Le mercaptan cétylique est solide, cristallisable, fusible à 50°, soluble dans l'éther et l'alcool. Il précipite en blanc les sels d'argent, le bichlorure de mercure, et ne produit aucun trouble dans les sels de plomb, d'or et de platine.

L'oxyde de mercure n'exerce aucune action sur le mercaptan cétylique.

On prépare le mercaptan cétylique en traitant le sulfhydrate de sulfure de potassium, dissous dans l'alcool, par une dissolution alcoolique de chlorure de cétyle. Il se forme du chlorure de potassium, du mercaptan cétylique et du sulfure de cétyle. On ajoute de l'acétate de plomb, puis de l'eau dans la liqueur : il se produit un précipité blanc, qu'on épuise par l'éther après l'avoir lavé à l'eau froide. L'extrait éthéré dépose le mercaptan cétylique par l'évaporation. (M. FRIDAU.)

ÉTHER CÉTYLOCÉTIQUE. — CÉTINE. $C^{64}H^{64}O^4$.

C^{64}	4800,00		80,00
H^{64}	800,00		13,33
O^4	400,00		6,67
	6000,00		100,00

Cette substance fond à 49°, et donne par le refroidissement une masse transparente qui sert à fabriquer les bougies diaphanes.

La cétine présente toutes les propriétés générales des corps gras : elle peut cristalliser, soit par fusion, soit dans l'alcool ou l'éther, en belles lames brillantes, insolubles dans l'eau.

L'acide azotique attaque lentement la cétine et la convertit en un mélange d'acides œnanthylique, adipique et pimélique.

La cétine, soumise à l'influence des alcalis, se transforme en un acide gras, l'*acide éthalique cétique*, et en *éthal* ou alcool cétique.

$$C^{64}H^{64}O^4 + KO,HO = \underbrace{KO,C^{32}H^{31}O^3}_{\text{Éthalate de potasse.}} + \underbrace{C^{32}H^{33}O,HO}_{\text{Éthal.}}.$$

L'acide éthalique paraît identique avec l'*acide palmitique*, qui a été obtenu en saponifiant l'huile de palme. (M. Fremy.)

Pour obtenir la cétine, on traite le blanc de baleine par l'alcool froid, qui enlève la partie huileuse, et l'on fait cristalliser le résidu dans l'alcool anhydre.

ACÉTATE DE CÉTYLE. — ÉTHER CÉTYLACÉTIQUE. $C^{36}H^{36}O^4$.

L'éther cétylacétique est neutre, volatil, combustible sans résidu ; il peut se mêler avec l'éther. Les alcalis hydratés le décomposent lentement à 100°, en régénérant de l'acide acétique et de l'éthal.

ALCOOL CÉRYLIQUE. — ALCOOL CÉROTIQUE. — CÉROTINE. $C^{54}H^{56}O^2$.

C^{54}	4050,00		81,82
H^{56}	700,00		14,14
O^2	200,00		4,04
	4950,00		100,00

Propriétés. — Cet alcool présente l'aspect de la cire. Il fond à 97°.

Chauffé à 200° avec de la chaux potassée, il se transforme en acide cérotique qui, s'unissant avec la base employée, passe à l'état de cérotate.

L'acide sulfurique concentré le transforme en acide *sulfocérotique*.

Distillé avec l'acide phosphorique anhydre, il se dédouble en eau et en *cérotène*.

Le chlore agit lentement sur la cérotine en fusion. Cependant la réaction s'accomplit peu à peu et d'une manière analogue à ce qu'on a observé pour l'alcool ordinaire. Deux équivalents d'hydrogène sont enlevés par le chlore sans qu'il y ait substitution. La matière, après avoir pris la constitution d'un aldéhyde, cède au chlore de nouvelles molécules d'hydrogène qui sont remplacées par un nombre égal de molécules de chlore.

Suivant la durée de la réaction, on obtient des produits plus ou moins riches en chlore.

PRÉPARATION. — L'alcool cérotique peut être obtenu en traitant la cire de Chine par la potasse en fusion.

La masse, qui est formée de cérotate de potasse et de cérotine, est reprise par l'eau, et l'acide cérotique est précipité à l'état de cérotate de baryte : la cérotine reste alors dans les eaux mères dont elle est extraite en traitant par l'alcool et en faisant cristalliser. (M. BRODIE.)

CÉROTATE D'OXYDE DE CÉROTYLE. — CIRE DE CHINE.

$$C^{108}H^{108}O^4 = C^{54}H^{53}O^3, C^{54}H^{55}O.$$

Cette substance est, comme la cire des abeilles, un produit de sécrétion d'un insecte de la famille des Hyménoptères. Elle se confond, par sa blancheur et son aspect, avec le blanc de baleine. Elle fond à 83° ; elle est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther bouillant ; mais elle se dissout dans l'huile de naphte bouillante et cristallise par le refroidissement.

Traitée par l'hydrate de potasse fondu, la cire de Chine se décompose en cérotate alcalin et en cérotine :

$$C^{108}H^{108}O^4 + KO,HO = C^{53}H^{53}O^3\,KO + C^{54}H^{56}O^2.$$

ALCOOL MÉLISSIQUE. — MÉLISSINE. $C^{60}H^{62}O^2$.

C^{60}	4500,00		82,19
H^{62}	775,00		14,16
O^2	200,00		3,65
	5475,00		100,00

Cet alcool s'obtient par l'action de lessives alcalines concentrées et bouillantes sur la myricine.

C'est une substance cristalline d'un éclat soyeux, qui fond à 85°. Lorsqu'on la distille, elle se décompose en partie.

L'alcool mélissique, chauffé avec la chaux potassée, se transforme en *mélissate* alcalin :

$$C^{60}H^{62}O^2 + KO,HO = C^{60}H^{59}O^3KO + 4H.$$

L'acide sulfurique donne naissance, en réagissant sur cet alcool, à un acide analogue à l'acide sulfovinique.

L'acide phosphorique anhydre le décompose en une série d'hydrocarbures.

Le chlore produit avec l'alcool mélissique un composé analogue au chloral.

La mélissine se décompose par la distillation en acide palmitique et en un carbure d'hydrogène solide, le *mélène* $C^{60}H^{60}$, qui fond à 62°.

ÉTHER MÉLISSYLOPALMITIQUE. — PALMITATE D'OXYDE DE MÉLISSYLE. — MYRICINE. $C^{92}H^{92}O^4$.

La myricine constitue la partie de la cire qui est presque insoluble dans l'alcool. Elle exige, pour se dissoudre, au moins 200 parties d'alcool bouillant. Lorsque la cire a subi plusieurs traitements par l'alcool, la myricine encore impure, qui ne s'est point dissoute, est reprise par l'éther bouillant : il se sépare ainsi une poudre cristalline dont le point de fusion se fixe invariablement à 72° (M. Brodie). Cette poudre est la myricine pure.

La myricine, soumise à l'action prolongée des dissolutions alcalines concentrées et bouillantes, se change en acide palmitique $C^{32}H^{32}O^4$, et en mélissine.

DEUXIÈME SÉRIE. $C^{2n}H^{2n}O^2$.

ALCOOL ALLYLIQUE. $C^6H^6O^2$.

C^6	450,00		62,07
H^6	75,00		10,35
O^2	200,00		27,58
	725,00		100,00

Propriétés. — L'alcool allylique est un liquide incolore, très-mobile, soluble dans l'eau, d'une odeur qui rappelle celle de l'essence de moutarde. Il bout à 103°.

Sa pesanteur spécifique est moindre que celle de l'eau. L'alcool allylique brûle avec une flamme beaucoup plus lumineuse que celle de l'alcool ordinaire. L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

La composition de l'alcool allylique peut être représentée par la for-

mule $C^6H^6O^2$. Ce corps possède donc exactement la composition de l'aldéhyde propylique et de l'acétone, dont il se distingue par toutes ses propriétés.

Traité par le potassium, l'alcool allylique dégage de l'hydrogène et se transforme en une matière gélatineuse, *l'alcool allylique potassé*, qui correspond à l'alcool potassé. La substance ainsi obtenue est vivement attaquée par l'iodure d'allyle et donne alors naissance à *l'éther allylique :*

$$C^6H^5KO^2 + C^6H^5I = KI + C^{12}H^{10}O^2.$$

L'alcool allylique potassé, traité par l'éther iodhydrique, donne de l'iodure de potassium et de *l'éther éthylallylique.*

Distillé sur du chlorure, du bromure et de l'iodure de phosphore, ce composé reproduit avec la plus grande facilité les *éthers allylchlorhydrique, allylbromhydrique, allyliodhydrique.*

L'alcool allylique se dissout, sans se colorer, dans l'acide sulfurique au maximum de concentration, et donne de *l'acide allylsulfurique.*

L'acide phosphorique anhydre attaque l'alcool allylique sous l'influence d'une douce chaleur : il se dégage un gaz incolore, brûlant avec une flamme très-fuligineuse.

L'alcool allylique, traité par la potasse et le sulfure de carbone, donne de *l'allylxanthate de potasse.*

Un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique agit sur l'alcool allylique avec une extrême violence. Les produits résultant de la réaction sont de *l'acroléine* et de *l'acide acrylique.*

Le noir de platine agit de la même manière.

PRÉPARATION. — En faisant réagir de l'oxalate d'argent sur l'éther allyliodhydrique dissous dans l'éther, on obtient un précipité d'iodure d'argent et il se produit de l'oxalate d'allyle qui reste en dissolution :

$$C^4O^6,2AgO + C^6H^5I = KI + C^4O^6,2C^6H^5O.$$

Traité par l'ammoniaque, ce produit se transforme en oxamide et en alcool allylique :

$$C^4O^6,2C^6H^5O + 2AzH^3 = C^4O^4Az^2H^4 + 2C^6H^5O,HO.$$

(MM. CAHOURS et HOFMANN, ZININ.)

L'alcool allylique s'obtient aussi par l'action de la potasse sur l'éther allylbenzoïque.

ÉTHER ALLYLIQUE. $C^{12}H^{10}O^2$.

L'éther allylique se produit par l'action de l'oxyde de mercure sur l'éther allyliodhydrique ou par l'action de l'éther allyliodhydrique sur l'alcool allylique potassé.

Cet éther est liquide, plus léger que l'eau, presque insoluble dans ce

liquide : il est doué d'une odeur analogue à celle du raifort. Il bout entre 85° et 87°.

L'éther allylique forme avec l'acide sulfurique un acide dont le sel de baryte est soluble : si l'on opère le mélange sans précaution, l'éther allylique se carbonise avec explosion.

L'acide azotique change l'éther allylique en un corps nitré plus lourd que l'eau. L'iodure de phosphore le transforme en éther allyliodhydrique.

ÉTHER ALLYLÉTHYLIQUE. $C^{10}H^{10}O^2$.

L'éther allyléthylique peut être préparé en faisant réagir sur l'éther allyliodhydrique la potasse dissoute dans l'alcool ou en soumettant l'alcool allylique potassé à l'action de l'éther allyliodhydrique.

L'éther allyléthylique ainsi obtenu est liquide, insoluble dans l'eau : il possède une odeur analogue à celle de l'éther allylique ; il bout à 62°,5.

(MM. Berthelot et de Luca, Cahours et Hofmann.)

ÉTHER ALLYLAMYLIQUE. $C^{16}H^{16}O^2$.

L'éther allylamylique s'obtient en faisant réagir sur l'éther allyliodhydrique la potasse dissoute dans l'alcool amylique. Il est liquide, volatil vers 120°, insoluble dans l'eau, doué d'une odeur qui rappelle tout à la fois le raifort et l'alcool amylique.

ACIDE SULFOALLYLIQUE.

Cet acide peut être préparé en dissolvant l'alcool allylique dans de l'acide sulfurique concentré. Il donne avec les bases des sels parfaitement définis et dont la formule générale est :

$$2SO^3,C^6H^5O,MO.$$

ÉTHER ALLYLCHLORHYDRIQUE. C^6H^5Cl.

L'éther allylchlorhydrique, ou propylène chloré, s'obtient en distillant avec une solution alcoolique de potasse le propylène dichloré, qu'on obtient par l'action directe du chlore sur le propylène à la lumière diffuse. Cet éther est un liquide incolore et très-mobile, doué d'une odeur éthérée qui présente beaucoup d'analogie avec celle du chlorure d'aldéhyde. Il bout vers 40°. (MM. Reynolds, Cahours.)

L'action du chlore sur le propylène fournit une série de produits homologues des dérivés de la liqueur des Hollandais :

$$C^6H^6Cl^2,$$
$$C^6H^5Cl^3,$$
$$C^6H^4Cl^4,$$
$$C^6H^3Cl^5,$$
$$C^6H^2Cl^6,$$
$$C^6HCl^7,$$

qui, soumis à la distillation avec une dissolution alcoolique de potasse,

donnent une série d'homologues de ceux qu'on dérive de la liqueur des Hollandais et de ses produits :

C^6H^5Cl (éther allylchlorhydrique),
$C^6H^4Cl^2$,
$C^6H^3Cl^3$,
$C^6H^2Cl^4$,
C^6HCl^5,
C^6Cl^6.

ÉTHER ALLYLBROMHYDRIQUE. — BROMURE D'ALLYLE. C^6H^5Br.

L'éther allylbromhydrique peut être obtenu par l'action d'une dissolution alcoolique de potasse sur le propylène dibromé (MM. Reynolds, Cahours), ou par l'action du bromure de phosphore sur l'alcool allylique (MM. Cahours et Hofmann).

Cet éther est liquide, il bout à 62° ; il possède une odeur de poisson pourri. Sa densité est de 1,472.

Une série de dérivés par substitution du brome dans l'éther allylbromhydrique peut être obtenue de la même manière que la série de dérivés par substitution du chlore.

ÉTHER ALLYLIODHYDRIQUE. — IODURE D'ALLYLE. C^6H^5I.

L'éther allyliodhydrique peut être obtenu par l'action de l'iodure de phosphore sur la glycérine (MM. Berthelot et de Luca), ou par l'action du même réactif sur l'alcool allylique (MM. Cahours et Hofmann).

L'éther allyliodhydrique est un liquide insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, d'une odeur éthérée, puis alliacée. Sa saveur présente d'abord un goût sucré, puis elle irrite les gencives. Incolore au moment de sa préparation et demeurant tel dans l'obscurité, l'éther allyliodhydrique se colore et rougit rapidement par l'action de l'air et de la lumière : il répand alors des vapeurs extrêmement irritantes dont les propriétés rappellent celles de la moutarde. (MM. Berthelot et de Luca.)

ÉTHER ALLYLSULFHYDRIQUE. — SULFURE D'ALLYLE. — ESSENCE D'AIL NATURELLE. C^6H^5S.

C^6	450,00		63,15
H^5	62,50		8,77
S	200,00		28,08
	712,50		100,00

L'étude si importante de l'essence d'ail, ou sulfure d'allyle, est due à M. Wertheim.

Pour obtenir l'essence d'ail, on distille avec de l'eau les bulbes d'*Allium sativum* (gousses d'ail) : une huile pesante et fétide, qui contient beaucoup d'essence, passe dans le récipient ; cette huile, rectifiée d'abord au bain-marie, puis distillée sur du potassium, donne l'essence d'ail pure.

On obtient artificiellement l'essence d'ail en traitant l'huile essentielle de moutarde noire par du sulfure de potassium.

Cette essence peut encore être obtenue en traitant l'iodure d'allyle par une dissolution concentrée de monosulfure de potassium.

(MM. CAHOURS et HOFMANN.)

L'essence d'ail est liquide, incolore, limpide, d'une odeur repoussante, plus légère que l'eau, peu soluble dans ce liquide, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Elle se décompose lorsqu'on la chauffe à 150°; elle n'est altérée, ni par les acides, ni par les alcalis étendus; l'acide azotique concentré la détruit rapidement.

Le sulfure d'allyle agit sur les dissolutions d'argent, de mercure, d'or et de palladium, et donne naissance à des composés que l'on peut considérer comme des combinaisons de sulfure d'allyle et de sulfures métalliques.

L'azotate d'argent produit avec l'essence d'ail un composé cristallin qui a pour formule AgO,C^6H^5O,AzO^5. Ce corps, traité par l'ammoniaque, donne un composé C^6H^5O, qui a reçu le nom d'*oxyde d'allyle*, et qui est isomère, sinon identique, avec l'éther allylique.

SULFHYDRATE DE SULFURE D'ALLYLE. — MERCAPTAN ALLYLIQUE. $C^6H^6S^2$.

Lorsque, au lieu de traiter l'iodure d'allyle par une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium, on fait réagir sur le même corps le sulfhydrate de sulfure de potassium, on obtient un produit d'une odeur analogue, mais plus éthérée, qui est le mercaptan allylique.

Ce corps réagit avec force sur l'oxyde de mercure avec lequel il forme une combinaison qui se dissout dans l'alcool bouillant, et qui s'en sépare par le refroidissement sous forme d'écailles nacrées, douées de beaucoup d'éclat, qui présentent la plus grande ressemblance avec le mercaptide de mercure.

Le mercaptan allylique bout à 90° : il est vivement attaqué par l'acide azotique avec dégagement de bioxyde d'azote ; le liquide se colore en rouge, comme pour le mercaptan éthylique, en produisant un acide particulier, analogue à l'acide sulféthylolique, qui forme avec la baryte un sel cristallisé en écailles blanches et brillantes.

(MM. CAHOURS et HOFMANN.)

ÉTHER ALLYLSULFOCYANHYDRIQUE. — SULFOCYANURE D'ALLYLE. — ESSENCE DE MOUTARDE. $C^8H^5AzS^2$.

C^8	600,00		48,48
H^5	62,50		5,05
Az	175,00		14,14
S^2	400,00		32,33
	1237,50		100,00

PROPRIÉTÉS. — L'essence de moutarde est liquide, incolore, transpa-

rente, d'une densité qui, à 15°, est égale à 1,010. Son odeur est vive, pénétrante et désagréable. Appliquée sur la peau, cette essence la désorganise presque immédiatement. Elle bout à 148°. Sa densité de vapeur est 3,50. La formule $C^8H^5AzS^2$ représente 4 volumes de vapeur d'essence de moutarde.

L'essence de moutarde dissout à chaud le soufre et le phosphore, et les laisse cristalliser par le refroidissement : traité par le potassium, elle produit du sulfocyanure de potassium et de l'essence d'ail (M. GERHARDT). L'essence de moutarde, chauffée pendant deux heures à une température de 120° dans un tube fermé, avec un mélange de chaux et de soude caustique, se change en oxyde d'allyle C^6H^5O, dans lequel 1 équivalent d'oxygène remplace l'équivalent de soufre contenu dans l'essence d'ail.

L'action de l'acide azotique sur l'essence de moutarde donne une matière résineuse, la *nitrosinapylharz*, et une matière nitrée, dont le sel de baryte est jaune, pulvérulent, soluble dans l'eau.

(MM. LŒWIG et WEIDMANN.)

Quand on laisse tomber goutte à goutte de l'essence de moutarde dans une dissolution alcoolique de potasse, le mélange s'échauffe, se colore en brun et dépose du carbonate de potasse. Si l'on décante la partie liquide du mélange, et si, après l'avoir étendue d'eau, on la filtre à travers un papier mouillé, afin de séparer une huile pesante produite dans la réaction, le liquide filtré donne, par l'évaporation, des cristaux brillants d'un sel de potasse particulier, le *sulfosinapisate de potasse*, dont l'acide n'a pas encore été isolé. (M. WILL.)

Le même sel se forme quand on traite à froid l'essence de moutarde par la potasse caustique ; mais la réaction présente moins de netteté.

(M. WILL.)

La potasse caustique en fragments convertit, à une haute température, l'essence de moutarde en un acide huileux, insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool. (MM. FREMY et BOUTRON.)

L'essence de moutarde, mise en contact avec l'ammoniaque liquide, produit une combinaison cristalline (MM. DUMAS et PELOUZE), qui présente tous les caractères d'une base organique (M. WILL). Cette substance, qui a été nommée *thiosinnamine*, a pour formule $C^8H^8Az^2S^2$; elle résulte par conséquent de la combinaison de 1 équivalent d'essence de moutarde avec 1 équivalent d'ammoniaque : $C^8H^5AzS^2 + AzH^3 = C^8H^8Az^2S^2$.

Si l'on fait agir sur l'essence de moutarde de l'oxyde puce de plomb en présence de l'eau, l'huile essentielle perd à la fois du soufre et du carbone, et se transforme en une base nouvelle, la *sinapoline*, $C^{14}H^{12}Az^2O^2$.

(M. WILL.)

L'éthyliaque attaque vivement l'essence de moutarde, et produit une base organique liquide, l'*éthylthiosinnamine* $C^{12}H^{12}Az^2S^2$. On obtient dans les mêmes conditions la *méthylthiosinnamine* et l'*amylthiosinnamine*.

(M. HINTERBERGER.)

Quand on verse de l'essence de moutarde dans une dissolution alcoolique d'aniline, il se forme un alcali nouveau, dont la composition correspond à la formule suivante $C^{20}H^{12}Az^2S^2$, et auquel on a donné le nom de *phénylthiosinnamine*. (M. Zinin.)

Une base organique, la *naphtylthiosinnamine* $C^{28}H^{14}Az^2S^2$, cristallise en aiguilles brillantes lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange d'essence de moutarde et de naphtalidame dissoute dans l'ammoniaque. (M. Zinin.)

Ces bases seront décrites plus loin.

Préparation. — L'essence de moutarde ne préexiste pas dans les semences de *Sinapis nigra*. Elle résulte de l'action d'un ferment, que l'on a nommé *myrosine*, sur un sel que l'on extrait facilement de la moutarde, et qui a reçu le nom de *myronate de potasse*. Les phénomènes qui accompagnent la production de l'essence de moutarde, constituent la *fermentation sinapisique*. (MM. Robiquet, Bussy, Boutron et Fremy.)

Pour obtenir l'essence de moutarde, c'est-à-dire pour faire réagir la myrosine sur le myronate de potasse, on distille avec de l'eau les semences du *Sinapis nigra*, que l'on a préalablement soumises à la pression pour en extraire une certaine quantité d'huile grasse. On obtient une huile jaune, plus lourde que l'eau, qui est purifiée par une seconde distillation en présence de l'eau.

L'essence de moutarde peut être obtenue artificiellement en traitant l'éther allyliodhydrique par le sulfocyanure de potassium. (MM. Berthelot et de Luca.)

THIOSINNAMINE. $C^8H^8Az^2S^2$.

C^8	600,00		41,37
H^8	100,00		6,89
Az^2	350,00		24,13
S^2	400,00		27,61
	1450,00		100,00

Propriétés. — La thiosinnamine cristallise en prismes à base rhomboïdale, inodores, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, sans action sur les réactifs colorés ; les alcalis caustiques en dégagent de l'ammoniaque, mais avec lenteur ; elle fond à 70°. Cette base se combine avec les acides sulfurique, azotique, chlorhydrique et forme ainsi des sels qui ne sont pas cristallisables. Elle absorbe facilement le gaz chlorhydrique, et le composé qui en résulte forme un sel double avec le bichlorure de platine $C^8H^8Az^2S^2,HCl,PtCl^2$.

Préparation. — La préparation de la thiosinnamine est très-simple. On introduit dans un flacon bouché à l'émeri 1 volume d'essence de

moutarde et 4 volumes d'une dissolution concentrée d'ammoniaque ; après avoir agité, on abandonne le mélange à lui-même. Il se dépose, au bout de quelques jours, de beaux cristaux de thiosinnamine. Cette base est reprise par l'eau, décolorée au moyen du noir animal, et soumise à une nouvelle cristallisation. (MM. DUMAS et PELOUZE.)

ÉTHYLTHIOSINNAMINE. $C^{12}H^{12}Az^2S^2$.

L'éthylthiosinnamine est liquide, d'une saveur aromatique. On l'obtient en faisant arriver lentement des vapeurs d'éthyliaque dans de l'essence de moutarde.

Les sels d'éthylthiosinnamine sont en général incristallisables ; toutefois le chlorure double de platine et d'éthylthiosinnamine $C^{12}H^{12}Az^2S^2$, $HCl,PtCl^2$, présente l'aspect de fines aiguilles d'un beau jaune.

(M. HINTERBERGER.)

PHÉNYLTHIOSINNAMINE. $C^{20}H^{12}Az^2S^2$.

La phénylthiosinnamine forme des aiguilles incolores, inodores, fusibles à 75°, insolubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et l'éther.

Sous l'influence de l'oxyde de plomb hydraté, la phénylthiosinnamine se convertit en une substance cristalline ne renfermant pas de soufre. Il se produit en outre, dans cette réaction, une matière résinoïde incristallisable.

La phénylthiosinnamine se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique sans former des combinaisons définies. Elle se résinifie quand on la traite par l'acide azotique bouillant.

On prépare la phénylthiosinnamine en versant une dissolution alcoolique d'aniline dans de l'essence de moutarde. Le mélange s'échauffe beaucoup, et dépose par le refroidissement des cristaux de phénylthiosinnamine. (M. ZININ.)

NAPHTYLTHIOSINNAMINE. $C^{28}H^{14}Az^2S^2$.

La naphtylthiosinnamine cristallise en aiguilles incolores, fusibles à 130°, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'éther, dans l'alcool froid, très-solubles dans l'alcool bouillant.

Cette base, traitée par l'oxyde de plomb, perd la totalité de son soufre et se convertit en une substance particulière qui est cristallisable. Il se produit en outre une matière onctueuse fort peu connue.

La naphtylthiosinnamine ne paraît pas former des sels. On l'obtient en abandonnant à lui-même un mélange d'essence de moutarde et de naphtalidame dissoute dans l'ammoniaque. (M. ZININ.)

SINNAMINE. $C^8H^6Az^2$.

C^8	600,00		58,53
H^6	75,00		7,31
Az^2	350,00		34,16
	1025,00		100,00

Cette substance, découverte par MM. Robiquet et Bussy, a été examinée ensuite par M. Simon, qui a démontré qu'elle devait être considérée comme une véritable base organique.

PROPRIÉTÉS. — La sinnamine cristallise en prismes incolores, d'une saveur amère, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Cette base précipite les sels de cuivre, de plomb, d'argent et de peroxyde de fer; elle forme, avec différents acides, et principalement avec l'acide oxalique, des sels cristallisés. Le chlorhydrate de sinnamine donne, avec le perchlorure de platine, un précipité jaune, cristallin, peu soluble.

PRÉPARATION. — Pour obtenir la sinnamine, on chauffe au bain-marie la thiosinnamine avec de l'oxyde de plomb nouvellement précipité et encore humide, jusqu'à ce que le mélange filtré ne noircisse plus au contact de la potasse et de l'oxyde de plomb. On épuise ensuite la masse par l'alcool bouillant, qui dissout la sinnamine, et après avoir évaporé à consistance sirupeuse l'extrait alcoolique, on l'abandonne à lui-même. La sinnamine se dépose en cristaux brillants au bout de quelques mois.

La réaction par laquelle la sinnamine se produit, peut être représentée de la manière suivante :

$$\underbrace{C^8H^8Az^2S^2}_{\text{Thiosinnamine.}} + 2PbO = \underbrace{C^8H^6Az^2}_{\text{Sinnamine.}} + 2PbS + 2HO.$$

ÉTHYLSINNAMINE. $C^{12}H^{10}Az^2$.

L'éthylsinnamine présente l'aspect d'aiguilles brillantes, qui sont fusibles, solubles dans l'alcool et l'éther. Cette base produit avec le bichlorure de mercure et avec le bichlorure de platine des combinaisons cristallisables ayant pour formules :

$$C^{12}H^{10}Az^2,2HgCl,$$
$$C^{12}H^{10}Az,HCl,PtCl^2.$$

On prépare l'éthylsinnamine en faisant réagir à chaud l'oxyde de plomb hydraté sur l'éthylthiosinnamine jusqu'à ce que le mélange filtré ne noircisse plus au contact de la potasse et de l'oxyde de plomb humide. On épuise alors la masse par l'alcool bouillant, et, après avoir évaporé la dissolution alcoolique à consistance sirupeuse, on l'aban-

donne à elle-même. Elle dépose au bout de quelques mois des cristaux brillants d'éthylsinnamine.

SINAPOLINE (DIALLYLURÉE). $C^{14}H^{12}Az^2O^2$.

C^{14}	1050,00		60,00
H^{12}	150,00		9,85
Az^2	350,00		20,00
O^2	200,00		10,15
	1750,00		100,00

Cette base se forme, comme l'a reconnu M. Simon, dans la réaction de la baryte ou de l'oxyde de plomb sur l'essence de moutarde :

$$2(C^8H^5AzS^2) + 4BaO + 4HO + 2HO = C^{14}H^{12}Az^2O^2 + 4BaS + 2CO^2.$$

Propriétés. — La sinapoline cristallise en lamelles grasses au toucher; elle est soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; sa réaction est alcaline; elle absorbe le gaz chlorhydrique et produit un composé qui a pour formule :

$$C^{14}H^{12}Az^2O^2,HCl.$$

Une dissolution aqueuse de sinapoline précipite les bichlorures de platine et de mercure.

Préparation. — Pour obtenir la sinapoline, il suffit de maintenir quelque temps en ébullition un mélange d'essence de moutarde et d'eau de baryte, d'évaporer ensuite la liqueur jusqu'à siccité, de reprendre le résidu par l'alcool, et de concentrer la dissolution alcoolique. La sinapoline se décompose par le refroidissement.

On peut aussi faire chauffer l'essence de moutarde avec de l'oxyde de plomb hydraté jusqu'à ce que cet oxyde cesse de noircir, traiter ensuite la masse par l'eau bouillante, qui dissout la sinapoline, et laisser refroidir la liqueur. On obtient ainsi de beaux cristaux de sinapoline.

L'azotate d'argent produit avec l'oxyde d'allyle une combinaison cristalline, qui a pour formule C^6H^5O,AgO,AzO^5. Ce composé, que l'on obtient facilement en traitant l'essence d'ail par l'azotate d'argent dissous dans l'alcool, donne de l'oxyde d'allyle pur quand on le soumet à l'action de l'ammoniaque. (M. Wertheim.)

MYROSINE. — ACIDE MYRONIQUE.

La *myrosine* est le ferment qui, en présence de l'eau, convertit le myronate de potasse en essence de moutarde.

La myrosine est incristallisable, et se rapproche par toutes ses propriétés des substances albumineuses : elle se coagule par l'action de la

chaleur, des acides et de l'alcool; ainsi coagulée, elle a perdu la propriété de réagir sur le myronate de potasse et de produire l'huile volatile de moutarde : cette propriété n'est pas du reste détruite sans retour, et elle reparaît au bout d'un certain temps, lorsque la myrosine est abandonnée dans l'eau.

Pour obtenir la myrosine, on traite par l'eau froide la farine de moutarde blanche. La liqueur est évaporée à une basse température, puis mélangée avec de l'alcool qui précipite la myrosine.

L'*acide myronique* est le principe qui, dans la graine de *Sinapis nigra*, se change en essence de moutarde sous l'influence de la myrosine.

Cet acide est incristallisable; inodore, d'une saveur amère, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Il se décompose par la distillation en divers produits volatils.

Tous les myronates sont solubles dans l'eau et donnent de l'essence de moutarde au contact de la myrosine humide.

Le myronate de potasse forme de beaux cristaux volumineux et transparents. Il est inaltérable au contact de l'air, très-soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu.

Les myronates de soude, d'ammoniaque, de baryte, sont cristallisables et se préparent directement en combinant l'acide myronique avec ces différentes bases.

C'est à l'état de sel de potasse que l'acide myronique se trouve dans la moutarde noire. On l'extrait facilement par la méthode suivante :

La graine de moutarde, débarrassée par la pression de l'huile grasse qu'elle renferme, est épuisée par l'alcool à 85°, qui coagule la myrosine et rend ce ferment inactif. On soumet le résidu à l'action de la presse, puis on le traite par l'eau tiède qui dissout le myronate de potasse. La liqueur est mélangée avec de l'alcool, afin de précipiter quelques substances mucilagineuses; on la filtre et on la concentre jusqu'à cristallisation. Le myronate de potasse ainsi obtenu est transformé en sel de baryte qui, décomposé par l'acide sulfurique, donne l'acide myronique pur. (M. Bussy.)

SINAPISINE.

Lorsqu'on traite la moutarde blanche par l'alcool à 36°, on extrait une substance cristalline et sulfurée qui a reçu le nom de *sinapisine*. Cette substance, dont on doit la découverte à MM. O. Henry et Garot, peut, sous l'influence de la myrosine, éprouver une sorte de fermentation et se transformer en un principe piquant qui ne préexiste pas dans la moutarde blanche. (MM. Boutron et Fremy.)

SINAPINE. $C^{32}H^{24}AzO^{10}$.

C^{32}	2400,00		61,93
H^{24}	300,00		7,74
Az	175,00		4,51
O^{10}	1000,00		25,82
	3875,00		100,00

La moutarde blanche contient le sulfocyanhydrate d'une base particulière, qui a été nommée *sinapine*.

La sinapine n'est connue qu'en dissolution aqueuse. Lorsqu'on cherche à obtenir cette base à l'état sec, elle se dédouble en un *acide sinapique* $C^{22}H^{12}O^{10}$ et en une matière nouvelle, la *sinkaline* $C^{10}H^{14}AzO^2$.

La dissolution aqueuse de la sinapine est de couleur jaune ; elle précipite les sels de cuivre en vert, les sels d'argent et les sels de peroxyde de mercure en brun.

La sinapine forme des sels cristallisables avec les acides chlorhydrique, sulfurique et azotique. On l'extrait par la méthode suivante :

La graine de moutarde, débarrassée autant que possible par la pression de l'huile grasse qu'elle renferme, est épuisée successivement à froid et à chaud par l'alcool à 85°. On réunit ensuite les extraits alcooliques dans un appareil distillatoire que l'on chauffe jusqu'à ce que les trois quarts environ de l'alcool soient passés dans le récipient. Le résidu de la distillation se divise par le refroidissement en deux couches distinctes : la couche supérieure est de l'huile grasse qui n'a pas été enlevée par la pression ; la couche inférieure est une dissolution de sulfocyanhydrate de sinapine. Cette dissolution, séparée au moyen d'une pipette et abandonnée à elle-même, cristallise au bout de huit jours. Le sulfocyanhydrate de sinapine ainsi obtenu est repris à chaud par l'alcool à 90° ; on additionne la liqueur d'acide sulfurique, puis on l'abandonne au refroidissement. Il se dépose alors des cristaux de sulfate de sinapine. En décomposant une dissolution de ce sel par la quantité d'eau de baryte nécessaire pour précipiter la totalité de l'acide sulfurique, on obtient la sinapine. (MM. Babo et Hirschbrunn.)

COMBINAISON DOUBLE DE SULFOCYANURE D'ALLYLE (ESSENCE DE MOUTARDE) ET D'HYDROGÈNE SULFURÉ.

L'acide sulfosinapisique, qui avait été obtenu d'abord à l'état de sulfosinapisate de potasse par l'action d'une solution alcoolique de potasse sur l'essence de moutarde, a été préparé ultérieurement à l'état salin, en faisant réagir directement sur la même substance des sulfhydrates de sulfures en solution alcoolique.

Cet acide peut être envisagé comme une combinaison de sulfocyanure d'allyle et d'hydrogène sulfuré. (M. WILL.)

COMBINAISON DE SULFOCYANURE D'ALLYLE ET DE SULFHYDRATE DE SULFURE D'AMMONIUM.

Lorsqu'on fait tomber goutte à goutte de l'essence de moutarde dans une solution alcoolique saturée et incolore de sulfhydrate de sulfure d'ammonium, l'odeur de l'essence disparaît instantanément, la liqueur s'échauffe, et, au bout de quelques instants, elle se prend en une bouillie formée de lamelles incolores. La combinaison double ainsi produite est très-instable.

COMBINAISON DE SULFOCYANURE D'ALLYLE ET DE SULFHYDRATE DE SULFURE DE POTASSIUM.

Une solution alcoolique ou même aqueuse de sulfhydrate de sulfure de potassium, à laquelle on ajoute de l'essence de moutarde aussi longtemps que l'odeur disparaît, donne, par l'évaporation dans le vide, des tables rhomboïdales de grandes dimensions, et, par une évaporation plus rapide, des aiguilles transparentes. Ces cristaux deviennent opaques et jaunissent à l'air. Lorsqu'on les chauffe, ils dégagent de l'essence de moutarde. Récemment formés, ils se dissolvent entièrement dans l'eau, et cette solution peut être chauffée sans dégager l'odeur de l'essence de moutarde. Elle précipite en noir par l'azotate d'argent, et l'essence est mise en liberté.

COMBINAISONS D'ESSENCE DE MOUTARDE ET DE SULFURE DE POTASSIUM.

Une solution alcoolique de monosulfure de potassium mélangée avec l'essence de moutarde laisse déposer par l'évaporation un sel blanc grenu, qui dégage de l'essence de moutarde lorsqu'on le chauffe.

Ce sel renferme $C^8H^5AzS^2 + K^2S^2$; l'eau mère renferme la combinaison $C^8H^5AzS^2 + KS$.

COMBINAISON DE SULFOCYANURE D'ALLYLE ET DE SULFHYDRATE DE SULFURE DE SODIUM.

Cette combinaison, que l'on obtient comme les précédentes, se présente sous la forme de paillettes brillantes et grasses au toucher, qui fondent lorsqu'on les chauffe, en dégageant de l'essence d'ail. Elle ne se conserve pas sans altération.

COMBINAISON D'ESSENCE DE MOUTARDE ET DE SULFHYDRATE DE SULFURE DE BARYUM.

Ce sel se forme lorsqu'on mélange de l'essence de moutarde avec une solution de sulfure de baryum sursaturée d'hydrogène sulfuré et additionnée d'un peu d'alcool, et qu'on chauffe ce mélange, ou encore lorsqu'on délaye de l'essence de moutarde et de l'hydrate de baryte dans l'eau, qu'on ajoute de l'alcool et qu'on sature par l'hydrogène sulfuré.

COMBINAISON D'ESSENCE DE MOUTARDE ET DE SULFURE DE BARYUM.

Lorsqu'on ajoute peu à peu de l'essence de moutarde à une solution jaune de sulfure de baryum ordinaire jusqu'à ce que l'odeur de l'essence commence à persister et qu'on filtre, on obtient par le refroidissement des lamelles incolores ou légèrement jaunâtres, qui ont pour composition $C^8H^5AzS^2 + 2BaS + 2HO$. On peut aussi précipiter ce sel en ajoutant de l'alcool à la liqueur qui le renferme. Il présente une odeur d'essence de moutarde, et paraît pouvoir cristalliser avec 2 et avec 6 équivalents d'eau.

COMBINAISON D'ESSENCE DE MOUTARDE ET DE SULFHYDRATE DE SULFURE DE CALCIUM.

Cette combinaison se forme lorsqu'on mélange de l'essence de moutarde avec un lait de chaux et qu'on dirige de l'hydrogène sulfuré à travers le mélange. On l'obtient par l'évaporation, sous la forme d'une gelée jaunâtre et transparente. (M. WILL.)

ÉTHER ALLYLCARBONIQUE. — CARBONATE D'OXYDE D'ALLYLE. $C^{14}H^{10}O^6$.

L'éther allylcarbonique s'obtient par l'action du carbonate d'argent sur l'éther allyliodhydrique ou par l'action du sodium sur l'éther allyloxalique.

Il est liquide, plus léger que l'eau dans laquelle il est insoluble.

(MM. ZININ, CAHOURS et HOFMANN.)

ÉTHER ALLYLOXALIQUE. — OXALATE D'OXYDE D'ALLYLE. $C^{16}H^{10}O^8$.

L'éther allyloxalique peut être obtenu par l'action de l'oxalate d'argent sur l'éther allyliodhydrique. Il est plus lourd que l'eau : son odeur est analogue à celle de l'éther oxalique. L'ammoniaque le décompose avec formation d'oxamide et d'alcool allylique.

(MM. CAHOURS et HOFMANN.)

ÉTHER ALLYLOXAMIQUE. — OXAMATE D'OXYDE D'ALLYLE. — ALLYLOXAMÉTHANE. $C^{10}H^7AzO^6$.

L'éther allyloxamique s'obtient par l'action de l'alcool ammoniacal sur l'éther allyloxalique. Cet éther se sépare sous forme de magnifiques cristaux lorsqu'on soumet à l'évaporation sa dissolution alcoolique.

(MM. CAHOURS et HOFMANN.)

ÉTHER ALLYLACÉTIQUE. — ACÉTATE D'OXYDE D'ALLYLE. $C^{10}H^8O^4$.

L'iodure d'allyle s'échauffe fortement par son contact avec l'acétate d'argent en donnant de l'iodure d'argent, ainsi qu'un liquide d'une odeur aromatique qui se rapproche beaucoup de celle de l'éther acétique. Le produit obtenu de la sorte n'est pas pur ; il retient toujours une certaine quantité d'iodure d'allyle dont on le débarrasse en lui faisant subir une ou deux nouvelles rectifications sur de l'acétate d'argent.

L'éther allylacétique, ainsi préparé, est un liquide incolore, plus léger que l'eau, doué d'une odeur aromatique et piquante, et bouillant entre 102° et 103°. La potasse le décompose à la température de l'ébullition en donnant naissance à de l'acétate de potasse et en régénérant de l'alcool allylique. (MM. ZININ, CAHOURS et HOFMANN.)

ÉTHER ALLYLVALÉRIQUE. — VALÉRATE D'ALLYLE. $C^{16}H^{14}O^4$.

L'iodure d'allyle se comporte à l'égard du valérate d'argent de la même manière qu'à l'égard de l'acétate : il y a également action vive, production d'iodure d'argent, et formation d'un liquide éthéré qui est purifié par une nouvelle distillation sur du valérate d'argent, par un lavage sur de l'eau alcalisée et par la digestion sur du chlorure de calcium.

L'éther allylvalérique, purifié par de nouvelles rectifications, est un liquide incolore, doué d'une odeur aromatique qui rappelle celle de l'éther allylvalérique. Il bout à 162°. Sa pesanteur spécifique est moindre que celle de l'eau. Sa vapeur est inflammable et brûle avec une flamme éclairante. Insoluble dans l'eau, ce liquide se dissout facilement dans l'esprit de bois, l'alcool et l'éther. (MM. CAHOURS et HOFMANN.)

ÉTHER ALLYLTARTRIQUE. — TARTRATE D'ALLYLE. $C^{10}H^8O^4$.

L'éther allyltartrique s'obtient en faisant réagir le tartrate d'argent sur l'éther allyliodhydrique C'est un liquide sirupeux, neutre, soluble dans l'éther : il est rapidement décomposé par les alcalis.

(MM. BERTHELOT et DE LUCA.)

ÉTHER ALLYLCYANIQUE. — CYANATE D'OXYDE D'ALLYLE.

Cet éther se produit lorsqu'on distille un mélange d'iodure d'allyle et de cyanate d'argent.

Il est liquide, incolore, très-limpide, d'une odeur vive et pénétrante qui excite le larmoiement. Il bout à 82°.

Il s'échauffe légèrement lorsqu'on le mêle à l'ammoniaque, et donne, par l'évaporation, de beaux cristaux d'urée allylique :

$$C^2AzO,C^6H^5O + AzH^3 = C^8H^8Az^2O^2.$$

Chauffé avec l'eau, il se solidifie complétement et donne de la *sinapoline*, qui est la diallylurée :

$$\underbrace{2(C^8H^5AzO^2)}_{\text{Cyanate d'oxyde d'allyle.}} + 2HO = \underbrace{C^{14}H^{12}AzO^2}_{\text{Diallylurée.}} + 2CO^2.$$

Ce composé s'échauffe légèrement lorsqu'on le mêle à l'ammoniaque, disparaît promptement, et la liqueur fournit par l'évaporation une magnifique substance cristallisée qui n'est autre chose que l'*urée allylique*.

L'éthyliaque se comporte d'une manière analogue à l'égard de l'éther allylcyanique, et l'on obtient par l'évaporation une substance cristallisée en prismes qui est l'*éthylallylurée*.

La méthyliaque, l'amyliaque et l'aniline fournissent des résultats analogues.

Voici un tableau des différents dérivés de l'alcool allylique :

Alcool allylique	$C^6H^8O^2$.
Acroléine (aldéhyde allylique)	$C^6H^4O^2$.
Éther allylique	$C^{12}H^{10}O^2$.
Acide sulfoallylique	$C^6H^5O,2SO^3,HO$.
Chlorure d'allyle	C^6H^5Cl.
Bromure d'allyle	C^6H^5Br.
Iodure d'allyle	C^6H^5I.
Sulfure d'allyle (essence d'ail)	C^6H^5S.
Sulfhydrate de sulfure d'allyle	C^6H^5S,HS.
Sulfocyanure d'allyle (ess. de moutarde)	C^6H^5S,C^2AzS.
Acétate d'allyle	$C^6H^5O,C^4H^3O^3$.
Butyrate d'allyle	$C^6H^5O,C^8H^7O^3$.
Benzoate d'allyle	$C^6H^5O,C^{14}H^5O^3$.
Carbonate d'allyle	C^6H^5O,CO^2.
Oxalate d'allyle	C^6H^5O,C^2O^3.
Cyanate d'allyle	C^6H^5O,C^2AzO.
Allylène	C^6H^6.
Azoture d'allyle (allylamine)	C^6H^7Az.
Urée allylique	$C^8H^8Az^2O^2$.
Diallylurée	$C^{14}H^{12}Az^2O^2$.
Urée allylique sulfurée (thiosinnamine)	$C^8H^8Az^2S^2$.

ALCOOL MENTHIQUE. — ESSENCE CONCRÈTE DE MENTHE. $C^{20}H^{20}O^2$.

L'essence concrète ou camphre de menthe se présente à l'état de pureté sous la forme de prismes incolores, peu solubles dans l'eau, très-solubles, au contraire, dans l'alcool, l'esprit de bois, l'éther et le sulfure de carbone. Elle fond à 25° et bout à 208°, sans éprouver aucune altération.

En broyant à froid l'essence de menthe avec le double de son poids d'acide sulfurique au maximum de concentration, le mélange prend une couleur d'un rouge de sang; si l'on chauffe au bain-marie, il se produit un carbure d'hydrogène qui présente à l'égard de l'essence les mêmes relations de composition que celles qu'on observe entre le gaz oléfiant et l'alcool; il se forme, en outre, un acide conjugué renfermant les éléments de l'essence et ceux de l'acide sulfovinique.

L'acide phosphorique anhydre dédouble, à l'aide de la chaleur, l'essence de menthe en eau et en hydrogène carboné, le *menthène* $C^{20}H^{18}$.

Le perchlorure de phosphore l'attaque vivement; il passe à la distillation, avec l'oxychlorure, une huile ambrée qui, purifiée par des lavages à l'eau alcaline et de nouvelles rectifications, est complétement incolore. A l'état de pureté, cette huile forme un liquide plus léger que l'eau, dont l'odeur rappelle celle des fleurs de macis. Il bout à 204°.

Sa composition est représentée par la formule $C^{20}H^{19}Cl$.

(M. Ph. Walter.)

TROISIÈME SÉRIE. $C^{2m}H^{2m-2}O^2$.

ALCOOLS CAMPHORIQUES. — CAMPHOLS. $C^{20}H^{18}O^2$.

Il existe plusieurs camphols isomériques dont toutes les propriétés physiques et chimiques connues sont identiques, à l'exception du pouvoir rotatoire.

Le *camphre de Bornéo*, dont le pouvoir rotatoire, rapporté à la teinte de passage, est de + 33°,4;

Le *camphol artificiel*, dont le pouvoir rotatoire + 44°,9 est de même sens que le précédent, mais lui est supérieur d'un quart;

Le *camphre de succin*, dont le pouvoir rotatoire est dix fois plus faible que le précédent;

Le *camphre de garance*, dont le pouvoir rotatoire est de signe contraire de celui des précédents. (M. Berthelot.)

CAMPHRE DE BORNÉO.

On extrait du *Dryobalanops camphora* une huile volatile hydrocarbonée et une substance concrète qui porte le nom de *camphre solide de Bornéo*.

Ce corps se présente sous la forme de petits cristaux blancs, très-friables, qui sont des prismes à six faces, fusibles à 193°, qui bouillent à 212° et distillent sans altération. La saveur du camphre de Bornéo est chaude et brûlante. Le camphre de Bornéo est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Lorsqu'on le traite par l'acide phosphorique anhydre, il perd 2 équivalents d'eau et donne naissance à un carbure d'hydrogène, le *bornéène*, $C^{20}H^{16}$, isomérique avec l'essence de térébenthine. (GERHARDT.)

Le bornéène se combine directement avec le gaz chlorhydrique et produit ainsi un composé qui peut être considéré comme l'*éther camphol chlorhydrique*. Le gaz bromhydrique se comporte d'une manière analogue.

Le camphre solide de Bornéo, traité par l'acide azotique, perd 2 équivalents d'hydrogène et donne naissance au camphre des laurinées $C^{20}H^{16}O^2$. (M. PELOUZE.)

Le camphre de Bornéo remplit évidemment le rôle d'un alcool; toutes ses réactions, la production artificielle du camphre ordinaire par l'oxydation du camphre de Bornéo, la formation directe de ses éthers chlorhydrique, benzoïque, stéarique, viennent à l'appui de cette assertion.

CAMPHOL ARTIFICIEL.

Le camphol artificiel se prépare en chauffant le camphre des laurinées avec une solution alcoolique de potasse ou de soude. Dans ces conditions, les éléments de l'eau se fixent sur le camphre $C^{20}H^{16}O^2$, une portion de celui-ci prend de l'hydrogène et devient du camphol $C^{20}H^{18}O^2$, tandis que l'autre portion gagne de l'oxygène, et forme un acide particulier, l'*acide camphique* ($C^{20}H^{16}O^4$?). Cet acide demeure uni à la potasse qui en a provoqué la formation :

$$2C^{20}H^{16}O^2 + 2HO = C^{20}H^{18}O^2 + C^{20}H^{16}O^4.$$

L'expérience s'exécute, soit à 180° dans l'espace de quelques heures, soit à 100° dans l'espace de quelques semaines. Elle exige une purification systématique des produits obtenus, fondée sur la formation d'un composé défini, parce que la métamorphose du camphre en camphol n'est jamais complète.

On opère cette transformation à 180°, de la manière suivante :

Dans un tube de verre vert fermé par un bout, on introduit 10 grammes de camphre ordinaire et 5 grammes de potasse ou de soude pure; on étrangle l'extrémité ouverte du tube, et on l'étire de façon à la terminer par un entonnoir, séparé lui-même du reste du tube par une portion effilée ; on y verse 25 à 30 grammes d'alcool ordinaire ; on scelle le tube à la lampe dans la partie effilée, et on le chauffe dans un bain d'huile, entre 150° et 200°, pendant huit à dix heures. On opère sur une douzaine de tubes simultanément.

L'opération étant terminée et les tubes refroidis, on les ouvre avec précaution; une très-faible proportion de gaz se dégage. On verse dans une grande quantité d'eau le liquide rougeâtre contenu dans les tubes, et l'on agite vivement. On renouvelle deux ou trois fois l'eau par décantation. L'eau dissout l'alcool ordinaire, le camphate alcalin et l'excès d'alcali, tandis que le camphol, mélangé de quelques matières étrangères, surnage sous forme huileuse; il ne tarde pas à se solidifier partiellement. On décante la liqueur aqueuse et l'on jette le reste sur un filtre : la portion solide demeure sous forme d'une matière camphrée; la portion huileuse, insoluble dans l'eau, traverse le filtre. On la distille, et on la divise en quatre portions distinctes : 1° de l'alcool, retenu jusque-là avec opiniâtreté; 2° une matière camphrée cristallisable; 3° un produit liquide et visqueux, volatil au-dessus de 230°; 4° un résidu non volatil à 280° degrés. La matière camphrée constitue le produit principal; on la réunit à la matière semblable demeurée sur le filtre; on comprime le tout, puis on le sublime dans une petite fiole. On obtient ainsi le camphol mélangé avec un peu de camphre ordinaire.

Pour séparer le camphol du camphre non transformé, on chauffe le mélange de ces deux corps à 200° pendant quelques heures, dans des tubes scellés, avec deux fois son poids d'acide stéarique. Dans ces conditions, le camphre ordinaire ne forme pas de combinaison neutre, tandis que le camphol forme une grande quantité d'éther camphol-stéarique facile à isoler et à purifier. Cette combinaison, décomposée ensuite par la chaux sodée à 120°, met en liberté le camphol pur.

Le camphol artificiel présente les propriétés les plus essentielles du camphre naturel au point de vue chimique; car il possède la même composition et le même équivalent; il forme même des éthers campholiques en s'unissant aux acides, et du camphre en s'oxydant.

Au point de vue physique, le camphol artificiel est de même une matière camphrée, cristalline, transparente, blanche, friable, douée d'une ténacité caractéristique, facilement sublimable à la température ordinaire, douée d'une odeur spéciale qui rappelle à la fois celle du camphre et celle de la poussière ou plutôt de la moisissure. Il est volatil un peu au-dessus de 220°, et son point de fusion est peu éloigné de son point d'ébullition.

Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'éther et dans l'alcool. Sa solution alcoolique, précipitée par l'eau, fournit une liqueur qui retient une proportion considérable de camphol, parfois même la presque totalité. Mais on peut recueillir ce dernier en agitant la liqueur filtrée avec une petite quantité d'éther que l'on évapore ensuite très-rapidement.

Le camphol est légèrement soluble dans l'acide chlorhydrique fumant; il s'y dissout mieux que son éther chlorhydrique, mais beaucoup moins bien que le camphre ordinaire.

La seule différence entre le camphol naturel et le camphol artificiel

réside dans les pouvoirs rotatoires. En effet, celui du camphol artificiel est supérieur d'un quart environ à celui du camphol naturel.

(M. BERTHELOT.)

Il existe encore deux autres isomères du camphol : le camphol de garance et le camphol du succin, dont nous examinerons plus loin les propriétés.

ALDÉHYDE CAMPHORIQUE. — CAMPHRE ORDINAIRE. $C^{20}H^{16}O^2$.

Dans la série dont le camphre de Bornéo est l'alcool, le camphre des laurinées est certainement l'aldéhyde.

Le camphre est blanc, solide, cassant, d'une saveur brûlante, d'une odeur caractéristique ; il cristallise en octaèdres ; on peut le pulvériser facilement lorsqu'on l'humecte avec de l'alcool. Sa densité est 0,996. Il fond à 175° et bout à 204°. Sa densité de vapeur est 3,317 ; la formule $C^{20}H^{16}O^2$ représente 4 volumes de vapeur.

Le camphre se vaporise assez rapidement à la température ordinaire ; quand on jette sur l'eau des fragments de camphre, ceux-ci s'agitent vivement, et présentent un *mouvement gyratoire*. Lorsqu'on place verticalement dans de l'eau un cylindre de camphre, assez élevé pour qu'une partie se trouve en dehors du liquide, le camphre imprime par son évaporation un mouvement de va-et-vient à l'eau, et le cylindre se trouve bientôt coupé à la surface du liquide.

Le camphre dévie à droite la lumière polarisée ; il est combustible et brûle à la manière des huiles essentielles ; il est à peine soluble dans l'eau : 1000 parties d'eau ne dissolvent que 1 partie de camphre. L'eau peut dissoudre une plus grande quantité de camphre sous l'influence d'une pression considérable.

Le camphre est très-soluble dans l'éther et dans l'alcool ; on le précipite en poudre, lorsqu'on traite ces dissolutions par l'eau.

Le camphre, distillé avec quatre ou cinq fois son poids d'argile, se transforme en un corps huileux. Lorsqu'on fait passer de la vapeur de camphre sur de la chaux portée au rouge, il se forme de la naphtaline et une substance liquide que l'on a nommée *camphrone*. (M. FREMY.)

La camphrone est une huile légère, soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau et bouillant à 75°.

Le camphre, dissous dans du protochlorure de phosphore, et soumis à l'influence du chlore, donne un corps chloré représenté par la formule $C^{20}H^{10}Cl^6O^2$. (M. CLAUSS.)

Le perchlorure de phosphore convertit le camphre en une substance cristalline qui a pour composition $C^{20}H^{16}Cl^2$. (GERHARDT.)

Le brôme se combine avec le camphre et produit un composé rouge cristallisant en beaux prismes droits à base rhombe, qui ont pour formule $C^{20}H^{16}O^2Br^2$. Ce corps est décomposé par l'eau et régénère du brôme et du camphre. (M. LAURENT.)

L'acide phosphorique anhydre et le chlorure de zinc peuvent, sous l'influence de la chaleur, enlever au camphre 2 équivalents d'eau et le transformer en *cymène* $C^{20}H^{16}$.

Lorsqu'on traite le camphre par dix fois son poids d'acide sulfurique, on le transforme en un liquide isomérique avec le camphre.

(M. DELALANDE.)

L'acide azotique dissout à froid le camphre, et forme une combinaison liquide qui a reçu le nom d'*azotate de camphre*. Cette dissolution, traitée par l'eau, est immédiatement décomposée et laisse déposer du camphre.

Le camphre a la propriété de s'unir à plusieurs acides. Il absorbe de grandes quantités d'acide sulfureux, d'acide chlorhydrique et de vapeur d'acide hypoazotique. Toutefois la combinaison du camphre avec les gaz acides ne présente pas la fixité des combinaisons définies; elle varie beaucoup avec le degré de température et l'intensité de la pression. Ainsi à + 24°, et à une pression de $0^m,524$, 100 parties de camphre absorbent 25,5 d'acide sulfureux, tandis qu'elles en absorbent 72 parties à + 2° et à $0^m,650$, et 70,5 parties à + 4° et à $0^m,70$. (M. BINEAU.)

Le *sulfite de camphre* dissout, en conservant l'état liquide, une quantité de camphre d'autant plus grande que la température est plus élevée. Le produit saturé de camphre à 20° en contient 4 parties pour 1 partie d'acide sulfureux.

La proportion de gaz acide chlorhydrique qu'absorbe le camphre, quoique très-variable, l'est moins cependant que celle du gaz sulfureux. Elle se trouve, tantôt au-dessus, tantôt au-dessous de celle qui correspondrait à des volumes égaux de vapeur de camphre et de gaz acide chlorhydrique.

L'acide hypoazotique forme avec le camphre un composé liquide; en faisant intervenir l'acide sulfureux, il se produit une combinaison blanche, cristalline, déliquescente, qui se décompose spontanément au contact de l'air.

Le camphre, soumis à l'action d'un mélange réfrigérant, absorbe la vapeur d'acide sulfurique anhydre, et produit une masse molle, bleuâtre, dont l'eau sépare la plus grande partie du camphre sans aucune altération.

Les acides hydrofluosilicique et sulfhydrique n'ont aucune action sur le camphre, à la température ordinaire.

Lorsqu'on fait bouillir le camphre avec l'acide azotique, il se produit d'abord de l'azotate de camphre qu'un excès d'acide azotique transforme en un acide particulier, l'*acide camphorique*.

EXTRACTION. — Le camphre s'extrait au Japon, en distillant avec une petite quantité d'eau les branches du *Laurus camphora*. En Europe, on raffine ordinairement le camphre en le distillant avec de la chaux vive.

L'essence de lavande laisse déposer une substance solide qui est identique avec le camphre du *Laurus camphora;* le camphre de Bornéo, les

essences de valériane et de semen-contra peuvent se transformer en camphre lorsqu'on les traite par l'acide azotique.

(MM. Pelouze, Dumas, Cahours et Gerhardt.)

ACIDE CAMPHORIQUE. $C^{20}H^{14}O^6,2HO$.

C^{20}	1500,00		60,00
H^{14}	175,00		7,00
O^6	600,00		24,00
$(HO)^2$	225,00		9,00
	2500,00		100,00

Propriétés. — L'acide camphorique cristallise en petites aiguilles d'une saveur acide et amère ; peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau chaude, solubles dans l'alcool et l'éther ; fusibles à 70°. Lorsqu'on le chauffe à une température plus élevée, il se transforme en *acide camphorique anhydre*. L'acide camphorique est bibasique. Les camphorates sont représentés par la formule générale $(MO)^2,C^{20}H^{14}O^6$.

L'acide camphorique dévie à droite les rayons de lumière polarisée, comme le camphre, dont il dérive comme une simple oxydation.

(M. Bouchardat.)

L'acide camphorique, traité par l'acide sulfurique anhydre, forme à chaud un acide appelé *acide sulfocamphorique*, qui a pour formule $C^9H^7O^3SO^2,3HO$ (M. Walter). Cet acide cristallise en prismes à six pans, incolores, très-solubles dans l'eau, d'une saveur très-acide, solubles dans l'alcool et l'éther : il se décompose par la chaleur.

Préparation. — On prépare ordinairement l'acide camphorique en chauffant dans une cornue de verre un mélange formé de 1 partie de camphre et de 10 parties d'acide azotique du commerce ; la liqueur évaporée est traitée ensuite par du carbonate de potasse qui détermine ainsi la séparation du camphre en excès ; on fait cristalliser le camphorate de potasse dont on retire l'acide camphorique à l'aide de l'acide azotique.

ACIDE CAMPHORIQUE ANHYDRE. $C^{20}H^{14}O^6$.

L'acide camphorique anhydre cristallise en prismes allongés ; il fond à 217° et bout à 270°. Sa densité est 1,94 à 20°. Il est à peine soluble dans l'eau ; quand on le laisse un certain temps en contact avec ce liquide, il s'hydrate et reproduit l'acide camphorique hydraté. On l'obtient par la distillation de l'acide camphorique hydraté ou de l'acide camphovinique.

En traitant une dissolution alcoolique d'acide camphorique anhydre par l'ammoniaque anhydre, on obtient un composé cristallin qui a pour formule $AzH^3,HO,C^{20}H^{14}O^5AzH^2$. Ce corps, traité par une dissolution

alcoolique très-concentrée de sels de plomb ou d'argent, perd 1 équivalent d'ammoniaque et donne des sels qui ont pour formules :

$$AgO,C^{20}H^{14}O^5,AzH^2.$$
$$PbO,C^{20}H^{14}O^5,AzH^2.$$

Soumis à l'action d'un acide fort, le composé $AzH^3,HO,C^{20}H^{14}O^5AzH^3$ donne des cristaux bien déterminés d'*acide camphoramique* $C^{20}H^{16}AzO^5,HO$.

Par la distillation, l'acide camphoramique et le camphoramate d'ammoniaque donnent de la *camphorimide* $C^{20}H^{15}AzO^4$.

Lorsqu'on chauffe de l'aniline avec de l'acide camphorique anhydre, on obtient un mélange de deux anilides. Si l'on reprend le mélange à chaud par l'ammoniaque étendue, l'*acide camphoranilique* $C^{32}H^{20}AzO^5,HO$ se dissout, et le *camphoranile* $C^{22}H^{19}AzO^4$ reste à l'état insoluble.

Le camphoranile est solide et cristallin ; soluble dans l'éther et dans l'alcool, insoluble dans l'eau froide. Il fond à 116°.

L'acide camphoranilique est peu soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Fondu avec de la potasse caustique, il dégage de l'aniline.

ACIDE CAMPHOVINIQUE. $C^4H^5O,C^{20}H^{14}O^6,HO$. — ÉTHER CAMPHORIQUE. $(C^4H^5O)^2,C^{20}H^{14}O^6$.

L'acide camphovinique est transparent, incolore, d'une saveur amère très-désagréable ; il est très-peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Cet acide bout à 196°. Sa densité est égale à 1,095 à 20°,5 ; par la distillation sèche, il donne de l'*éther camphorique*.

Pour obtenir l'acide camphovinique, on fait bouillir un mélange formé de 10 parties d'acide camphorique, de 20 parties d'alcool absolu et de 5 parties d'acide sulfurique : la liqueur, étendue d'eau, laisse déposer l'acide camphovinique.

L'*éther camphorique* est liquide ; sa consistance est huileuse, son odeur légèrement ambrée ; il possède une saveur amère très-désagréable et une odeur forte. Sa densité à la température de 16° est 1,029 ; il bout à 285°.

L'action du chlore sur l'éther camphorique donne l'*éther camphorique bichloré* $(C^4H^3Cl^2O)^2,C^{20}H^{14}O^6$. (M. Malaguti.)

ACIDE CAMPHOMÉTHYLIQUE. $C^2H^3O,C^{20}H^{14}O^6,HO$.

Cet acide cristallise en aiguilles radiées ou en lamelles hexagonales ; il est fusible, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. On l'obtient comme l'acide camphovinique. (M. Loir.)

ACIDE CAMPHOLIQUE. $C^{20}H^{28}O^3,HO$.

Lorsqu'on fait passer de la vapeur de camphre à une température de

400° sur un mélange de potasse et de chaux, il ne se dégage aucun gaz, et le camphre se transforme en un sel de potasse qui a reçu le nom de *campholate de potasse*.

L'acide campholique est solide; sa saveur est acide; il fond à 80° et bout à 250°. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide campholique, distillé avec l'acide phosphorique anhydre, donne le *camphol*ène $C^{18}H^{26}$ qui bout à 135°. La distillation du campholate de chaux produit la *camphol*one $C^{38}H^{34}O^{2}$. (M. DELALANDE.)

ACIDE CAMPHIQUE. $C^{20}H^{16}O^{4}$?.

L'acide camphique se forme, en même temps que le camphol, dans la réaction d'une solution alcoolique de potasse sur le camphre. Quand la réaction est accomplie, on peut isoler l'acide camphique en traitant d'abord par l'eau le contenu des tubes; le camphre et le camphol se précipitent, tandis que le camphate de potasse demeure en dissolution. On évapore la liqueur aqueuse; l'alcool étant chassé, on laisse refroidir la liqueur et l'on y ajoute peu à peu de l'acide sulfurique étendu, de manière à saturer presque exactement la potasse; la liqueur doit conserver cependant une légère réaction alcaline, due au carbonate de potasse plutôt qu'à l'alcali libre. On continue l'évaporation; on sépare le sulfate de potasse par cristallisations successives, et finalement on traite par l'alcool qui dissout le camphate de potasse, à l'exclusion du sulfate et du carbonate. On évapore au bain-marie la solution alcoolique, et l'on reprend une seconde fois le résidu par l'alcool. Après la séparation de ce dernier, le camphate reste sous la forme d'un sirop incristallisable et déliquescent, quoique susceptible d'être amené à l'état solide. L'addition de l'acide sulfurique étendu à ce sirop en sépare l'acide camphique, sous la forme d'une matière résineuse presque solide, plus ou moins colorée, plus lourde que l'eau, peu ou point soluble dans l'eau, mais fort soluble dans l'alcool.

L'acide camphique brut fournit d'abord, par l'action de la chaleur, un produit oléagineux semblable aux huiles peu volatiles de résine, puis un sublimé cristallin qui n'est point acide, enfin un liquide goudronneux; dans la cornue, il reste un charbon poreux et boursouflé.

L'acide camphique brut, traité par l'acide azotique bouillant, se change en un composé nitré, mais ne paraît point fournir d'acide camphorique.

La solution concentrée de camphate de soude précipite les sels d'argent, de cuivre, de plomb, de zinc, de fer; elle paraît sans action sur les sels terreux proprement dits. Les précipités précédents sont solubles dans l'acide acétique; ils sont même solubles dans une grande quantité d'eau, à peu près comme les borates : la solution du camphate alcalin

très-étendu ne précipite aucun sel métallique, à l'exception peut-être de l'azotate d'argent.

Les camphates de soude et de potasse sont presque insolubles dans une liqueur alcaline concentrée : aussi, durant l'évaporation de la liqueur très-alcaline où ils se sont formés d'abord, ces sels finissent par se séparer sous forme de masses résineuses, facilement solubles dans l'eau pure. (M. BERTHELOT.)

HUILE DE CAMPHRE. $C^{20}H^{16}O$.

C^{20}	1500,00	.....	83,33
H^{16}	200,00	.....	11,11
O	100,00	.....	5,56
	1800,00		100,00

Les branches du *Laurus camphora*, distillées avec de l'eau, donnent un mélange de camphre et d'une huile essentielle qui porte le nom d'*huile de camphre*. Cette huile est liquide; sa densité est 0,910. Elle présente avec le camphre une relation fort remarquable. Sa formule est en effet $C^{20}H^{16}O$; or, le camphre ayant pour composition $C^{20}H^{16}O^2$, on voit que ces deux corps ne diffèrent entre eux que par 1 équivalent d'oxygène. Lorsqu'on expose l'huile de camphre à l'influence de l'oxygène, elle absorbe rapidement ce gaz et se change en camphre solide. L'acide azotique transforme également l'huile de camphre en camphre. L'huile de camphre paraît être la substance qui précède le camphre dans l'organisation végétale.

ÉTHERS CAMPHOLIQUES.

Le camphol, chauffé à 100° avec l'acide chlorhydrique, à 200° avec les acides organiques, benzoïque, stéarique, etc., s'y combine avec facilité. Dans le premier cas, la combinaison est intégrale; dans le second, on sépare l'excès d'acide libre, puis on maintient le composé neutre dans une étuve à 150° pendant une demi-journée : l'alcool campholique demeuré libre se volatilise. Lorsque la matière est privée de toute odeur de camphre, même à 150°, l'éther peut être regardé comme pur. Ce procédé s'applique surtout aux éthers presque fixes; les éthers volatils pourraient sans doute être isolés par la distillation.

Les éthers campholiques sont neutres, incolores, plus fusibles que le camphol, les uns liquides, les autres cristallisables. L'éther ou l'alcool les dissout aisément.

Ils peuvent être représentés par la combinaison de 1 équivalent d'alcool campholique et de 1 équivalent d'hydracide ou d'oxacide hydraté, avec élimination de 2 équivalents d'eau.

Les alcalis les décomposent, avec régénération des acides correspondants et du camphol.

ÉTHER CAMPHOLCHLORHYDRIQUE. $C^{20}H^{17}Cl$.

L'éther campholchlorhydrique, ou camphol chlorhydrique, est neutre : il possède l'aspect, la cristallisation, l'odeur et la plupart des propriétés physiques du monochlorhydrate d'essence de térébenthine cristallisé, $C^{20}H^{16},HCl$, désigné autrefois sous le nom impropre de *camphre artificiel*. Sa composition est du reste la même.

Ce composé dévie à droite le plan de polarisation ; son pouvoir rotatoire est beaucoup plus faible que celui du camphol primitif.

Le camphol chlorhydrique fond par l'action de la chaleur, puis se sublime en perdant un peu d'acide chlorhydrique.

Il se combine à froid avec le bichlorhydrate cristallisé d'essence de térébenthine, $C^{20}H^{16},2HCl$, et forme immédiatement un composé fusible à la chaleur de la main.

Ce monochlorhydrate et le camphol chlorhydrique sont isomères et presque identiques; leur pouvoir rotatoire constitue la seule différence essentielle.

Le camphol chlorhydrique se prépare en introduisant du camphol dans un tube avec huit à dix fois son poids d'acide chlorhydrique en solution aqueuse saturée à froid. On scelle le tube et on le chauffe à 100° pendant huit à dix heures; puis on ouvre le tube, on isole, on lave le camphol chlorhydrique avec une eau alcaline et on le fait cristalliser de nouveau dans l'alcool. (M. BERTHELOT.)

CAMPHRE DE GARANCE.

Des recherches récentes ont démontré que les matières contenues dans la racine de garance donnent par la fermentation, outre l'alcool ordinaire, les alcools supérieurs que l'on trouve également dans les alcools de marc ; mais ce produit contient en outre un camphre isomérique avec le camphre de Bornéo et un hydrogène carboné particulier, isomère de l'essence de térébenthine.

Pour obtenir le camphre de garance, on recueille à part la matière qui passe à la distillation à 230°; on l'exprime entre des feuilles de papier joseph : on la lave à grande eau et on la purifie par plusieurs cristallisations dans l'éther ; elle se présente alors sous forme d'une poudre blanche, d'une odeur poivrée, mais qui rappelle celle du camphre ordinaire. Sa composition, $C^{20}H^{18}O^2$, est identique avec celle du camphre de Bornéo.

Cette substance possède une saveur chaude et brûlante, et donne par sublimation des cristaux qui, au microscope, peuvent être reconnus pour des prismes hexagonaux. Projetée sur l'eau en petite quantité, elle donne naissance aux mouvements gyratoires du camphre; elle est peu soluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'acide acétique ordinaire, ainsi que dans l'alcool et l'éther, d'où l'eau la précipite. Cette substance, distillée

sur du chlorure de zinc ou de l'acide phosphorique anhydre, donne naissance à un hydrogène carboné dont l'odeur rappelle à la fois celle de l'essence de citron et de bergamote. Enfin elle se transforme en camphre des laurinées sous l'influence de l'acide azotique bouillant, comme M. Pelouze l'a observé pour le camphre extrait du *Dryobalanops camphora*.

Ce camphre dévie vers la gauche le plan de polarisation de la lumière.

(M. JEANJEAN.)

CAMPHRE DE SUCCIN.

La production d'une matière camphrée aux dépens du succin a été signalée par divers expérimentateurs : les uns l'ont obtenue en traitant le succin par l'acide azotique, les autres en le soumettant à l'action de la potasse.

Le camphre de succin peut être obtenu de la manière suivante :

On prend 1000 grammes de succin pulvérisé, 250 grammes de potasse caustique, 2500 grammes d'eau distillée.

Après avoir fait un mélange exact de ces trois substances, on distille dans un grand alambic, muni d'une allonge de verre et d'un ballon servant de récipient. Il faut chauffer modérément, car la masse se tuméfie beaucoup. Le camphre, qui se condense d'abord dans l'allonge, est bientôt entraîné dans le récipient, où il forme une pellicule mince à la surface de l'eau; on filtre pour le séparer. On le presse entre des doubles de papier joseph, jusqu'à ce qu'il soit complétement sec.

Le camphre de succin ainsi obtenu n'est pas parfaitement pur; il est d'un gris sale et renferme quelques traces de matière huileuse.

Après l'avoir pressé entre des doubles de papier buvard pour en extraire toute l'eau et toute l'huile volatile liquide, on le purifie par sublimation. Dans ce but, on l'introduit avec précaution dans un matras parfaitement sec, en ayant soin que la voûte de ce matras soit bien nette. On place le matras sur un bain de sable, et l'on chauffe très-doucement. Le camphre fond, puis se vaporise et se condense sous la voûte du matras. On continue jusqu'à sublimation complète.

De 25 grammes de camphre brut mis en expérience, on a retiré 24 grammes de camphre pur. La perte se réduit donc à très peu de chose. Il reste au fond du matras un résidu noir, comme charbonneux : le camphre sublimé est d'une blancheur parfaite. Une deuxième sublimation le rend plus blanc et plus pur encore.

Le camphre de succin est solide, cristallisé, semblable au camphre ordinaire par la plupart de ses propriétés physiques : il présente le même aspect, la même ductilité imparfaite, la même ténacité et la même élasticité, la même aptitude à se sublimer, etc.; cependant le camphre de succin se distingue par une odeur spéciale, pénétrante et très-persistante.

Soumis à l'action de la chaleur, il fond, puis entre en ébullition. Ses vapeurs se condensent sous la forme d'un sublimé cristallin : ce sublimé se produit à la température ordinaire dans les vases où l'on conserve le camphre de succin.

La composition du camphre de succin est la même que celle du camphre de Bornéo.

Ces deux principes ne sont cependant pas identiques, mais isomériques. En effet, le pouvoir rotatoire du camphre de Bornéo est égal à + 33°,4, tandis que celui du camphre de succin est égal à + 4°,1.

Ce caractère, aussi bien que l'odeur, distingue également le camphre de succin des deux autres camphres isomériques, le camphol artificiel, dont le pouvoir rotatoire est égal à + 44°,9, et le camphre de garance, dont le pouvoir rotatoire est représenté par — 33°,4.

L'isomérie de ces quatre alcools campholiques est d'autant plus remarquable, qu'ils remplissent tous quatre la fonction d'un alcool, et que leur isomérie persiste dans leurs composés et dans leurs dérivés.

ALDÉHYDE CAMPHORIQUE (DÉRIVÉ DE L'ALCOOL CAMPHORIQUE DU SUCCIN).

L'aldéhyde camphorique peut être obtenu en faisant bouillir le camphre de succin avec l'acide azotique pendant trois quarts d'heure. On sait que, en pareil cas, le camphre de Bornéo, $C^{20}H^{18}O^2$, se transforme en camphre ordinaire, $C^{20}H^{16}O^2$.

Après cette ébullition, l'aldéhyde camphorique a été séparé par addition d'eau, lavage prolongé sur le filtre, dissolution dans l'alcool et précipitation par l'eau.

Il a été ensuite desséché dans un petit tube jusqu'à fusion complète et évaporation de toute la vapeur d'eau.

La composition de l'aldéhyde camphorique ainsi obtenu est exactement celle du camphre ordinaire du Japon.

Les propriétés physiques et les propriétés chimiques sont également pareilles.

L'aldéhyde camphorique, préparé au moyen du camphre de succin, peut être chauffé à 100° avec l'acide chlorhydrique sans fixer une proportion appréciable de cet acide.

Cependant le composé obtenu en oxydant le camphre de succin, n'est pas identique, mais il est simplement isomérique avec le camphre des laurinées ; en effet, il s'en distingue essentiellement par son pouvoir rotatoire. Ce pouvoir a été trouvé égal à + 9°, c'est-à-dire cinq fois aussi petit que celui du camphre des laurinées.

La formation de l'aldéhyde camphorique au moyen du vrai camphre de succin donne lieu à une nouvelle remarque relativement aux deux corps distincts que l'on avait confondus jusqu'ici sous le nom de *camphre de succin*. En effet, les composés obtenus en traitant le succin,

soit par la potasse, soit par l'acide azotique, ne sont pas identiques : le premier est l'alcool camphorique, tandis que le second représente l'aldéhyde camphorique.

CAMPHOL CHLORHYDRIQUE (DÉRIVÉ DE L'ALCOOL CAMPHOLIQUE DU SUCCIN).

Le camphol chlorhydrique se prépare en chauffant le camphre de succin à 100° dans un tube scellé, pendant plusieurs jours, avec un excès d'acide chlorhydrique en solution aqueuse saturée.

Sa composition répond à la formule :

$$C^{20}H^{17}Cl.$$

Ses propriétés sont semblables, à l'odeur près, à celles du chlorhydrate d'essence de térébenthine, $C^{20}H^{16}Cl$. Il s'en distingue également par son pouvoir rotatoire, qui est très-faible et dirigé vers la droite.

(MM. Berthelot et Buignet.)

QUATRIÈME SÉRIE. $C^nH^{n-6}O^2$.

ALCOOL BENZOÏQUE. $C^{14}H^8O^2$.

L'alcool benzoïque peut s'obtenir en faisant réagir une solution alcoolique de potasse sur l'essence d'amandes amères ou aldéhyde benzoïque. En fixant les éléments de l'eau, cette substance se sépare en effet en deux principes distincts, l'un plus hydrogéné, l'alcool benzoïque, le second plus oxygéné, qui n'est autre que l'acide benzoïque :

$$2(C^{14}H^6O^2) + KO + HO = C^{14}H^5O^3,KO + C^{14}H^8O^2.$$

L'alcool benzoïque peut encore être préparé par l'oxydation indirecte du toluène ou benzoène. Afin d'y arriver, on traite le toluène par le chlore et l'on obtient ainsi du toluène monochloré identique avec l'éther benzochlorhydrique. Ce dernier, soumis à une ébullition de quelques heures avec une solution alcoolique d'acétate de potasse, fournit de l'éther benzoacétique au moyen duquel on obtient facilement l'alcool benzoïque.

L'alcool benzoïque est incolore, plus dense que l'eau, très-réfringent : il bout à 204°.

L'acide azotique le transforme à une douce chaleur en essence d'amandes amères : par l'action de l'acide chromique, cet alcool se change en acide benzoïque. Lorsqu'on fait passer la vapeur d'alcool benzoïque sur de l'éponge de platine chauffée au rouge, il se forme une

huile plus légère que l'eau qui paraît être constituée par l'hydrogène carboné $C^{14}H^{6}$.

Le gaz chlorhydrique se dissout dans l'alcool benzoïque avec dégagement de chaleur, et la liqueur se sépare en deux couches : la couche inférieure est une solution aqueuse d'acide chlorhydrique, et la couche supérieure est formée par l'*éther benzochlorhydrique*.

Lorsqu'on ajoute à une solution d'alcool benzoïque dans l'acide acétique un mélange d'acide sulfurique et d'acide acétique, il se forme à la surface du liquide une couche éthérée qui constitue l'*éther benzoacétique* $C^{18}H^{10}O^{4}$.

Le fluorure de silicium est sans action sur l'alcool benzoïque; le fluorure de bore, au contraire, l'attaque vivement avec formation d'acide borique, de fluorhydrate de fluorure de bore et d'une matière résineuse. Cette dernière substance, lorsqu'elle a été bien purifiée, est amorphe, d'un jaune d'ambre, presque insoluble dans l'alcool, peu soluble dans l'éther, soluble dans le sulfure de carbone et dans le chloroforme. C'est un hydrogène carboné, multiple de $C^{14}H^{6}$, probablement $C^{28}H^{12}$, et, par conséquent, isomérique avec le stilbène.

L'acide borique fondu exerce deux actions différentes sur l'alcool benzoïque. Entre 100° et 120°, il le transforme en éther $C^{14}H^{7}O$, et, à une température plus élevée, dans la substance résineuse $C^{28}H^{12}$. L'acide phosphorique paraît agir comme l'acide borique. (M. Cannizaro.)

ÉTHER BENZOÏQUE. $C^{14}H^{7}O$.

L'éther correspondant à l'alcool benzoïque peut être préparé de la manière suivante. On fait une pâte avec cet alcool et l'acide borique fondu et pulvérisé ; on l'enferme dans un tube scellé à la lampe, que l'on chauffe pendant plusieurs heures dans un bain d'huile à 120° ou 125°. Le mélange durcit et se colore en brun ; on le traite par l'eau bouillante et par une solution de carbonate de potasse, jusqu'à ce que tout l'acide borique soit dissous, et l'on obtient ainsi une huile verdâtre qui nage à la surface de la liqueur. On la distille et l'on recueille à part ce qui passe entre 300° et 315°. L'éther benzoïque ainsi obtenu est un liquide oléagineux, incolore, et présentant quelques faibles reflets d'un bleu d'indigo.

Avec l'acide sulfurique et l'acide phosphorique, il donne une substance résineuse analogue à celle qui se forme avec l'alcool benzoïque lui-même.

Lorsqu'on le chauffe dans un tube fermé au-dessus de 315°, il se décompose. (M. Cannizaro.)

ÉTHER BENZOCHLORHYDRIQUE. $C^{14}H^{7}Cl$.

L'éther benzochlorhydrique peut être obtenu, soit en traitant l'alcool benzoïque par l'acide chlorhydrique, soit en faisant agir le chlore sur

le toluène. Le toluène ou benzoène chloré obtenu dans le dernier cas est identique avec l'éther benzochlorhydrique.

L'éther benzochlorhydrique est un liquide très-réfringent, doué d'une odeur forte, plus dense que l'eau et bouillant entre 180° et 185°. La potasse caustique en sépare le chlore à l'état de chlorure de potassium et régénère l'alcool. L'alcool benzoïque, chauffé au bain-marie avec une solution alcoolique d'ammoniaque, se transforme en une base salifiable, fusible, en même temps qu'il se forme du chlorure d'ammonium.

L'éther benzochlorhydrique, chauffé avec une solution alcoolique de potasse, donne du chlorure de potassium et un éther mixte, $C^{18}H^{12}O^2$.

Avec l'acétate de potasse, l'éther benzochlorhydrique donne l'*éther benzoacétique*, et, avec le cyanure de potassium, l'*éther benzocyanhydrique*.

(M. CANNIZARO.)

ÉTHER BENZOÏODHYDRIQUE. $C^{14}H^7I$.

Si l'on mélange une dissolution d'alcool benzoïque avec une dissolution saturée de phosphore dans le sulfure de carbone, et si l'on ajoute peu à peu de l'iode, il reste, après la distillation du sulfure de carbone, de l'iodure de phosphore et une liqueur qui provoque avec force le larmoiement et qui paraît être de l'éther benzoiodhydrique.

ÉTHER BENZOCYANHYDRIQUE. $C^{14}H^7Cy$.

L'éther benzocyanhydrique s'obtient par l'action du cyanure de potassium sur l'éther benzochlorhydrique.

ÉTHER BENZOACÉTIQUE. $C^{18}H^{10}O^4$.

L'éther benzoacétique peut être obtenu, soit en ajoutant à une dissolution d'alcool benzoïque dans l'acide acétique un mélange d'acide sulfurique et d'acide acétique, soit en faisant réagir l'acétate de potasse sur l'éther benzochlorhydrique.

L'éther benzoacétique est incolore, plus dense que l'eau : il bout à 210° et possède une odeur aromatique qui rappelle le parfum de certaines poires. Par l'action de la potasse, il se dédouble en acide acétique et en alcool benzoïque. (M. CANNIZARO.)

ALDÉHYDE BENZOÏQUE. — ESSENCE D'AMANDES AMÈRES. — HYDRURE DE BENZOÏLE. $C^{14}H^6O^2 = C^{14}H^5O^2,H$.

C^{14}	1050,00		79,24
H^6	75,00		5,66
O^2	200,00		15,10
	1325,00		100,00

Cette huile essentielle donne naissance à des corps nombreux, d'une

composition fort remarquable, et peut être considérée comme le type d'une classe d'essences que l'on désigne ordinairement sous le nom d'*hydrures* ou d'*aldéhydes*.

PROPRIÉTÉS. — L'essence d'amandes amères est liquide, incolore ; elle réfracte fortement la lumière. Son odeur rappelle celle de l'acide cyanhydrique. Elle agit avec énergie sur l'économie animale ; on peut la considérer comme très-vénéneuse. Sa saveur est brûlante. Sa densité est égale à 1,043. Elle bout à 180°, se dissout dans 30 parties d'eau et en toutes proportions dans l'alcool et l'éther ; elle est très-inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse. Sa vapeur résiste à la chaleur du rouge sombre ; mais si on la dirige sur de la pierre ponce portée au rouge, on la décompose en benzine et en oxyde de carbone (MM. BARRESWIL et BOUDAULT). On donne souvent à cette essence le nom d'*hydrure de benzoyle*,[1] en la représentant par la formule $C^{14}H^5O^2,H$. On la considère alors comme formée par la combinaison de 1 équivalent d'hydrogène avec un radical hypothétique nommé *benzoyle*, qui aurait pour formule $C^{14}H^5O^2$. En effet, 1 équivalent d'hydrogène de l'essence d'amandes amères peut en être séparé et remplacé facilement par 1 équivalent d'un autre corps.

L'essence d'amandes amères exposée à l'air ou bien à l'influence d'un corps oxydant, tel que l'acide azotique, absorbe 2 équivalents d'oxygène et forme de l'acide benzoïque :

$$\underbrace{C^{14}H^6O^2}_{\text{Essence d'amandes amères.}} + O^2 = \underbrace{C^{14}H^5O^3,HO}_{\text{Acide benzoïque.}}$$

La potasse oxyde aussi l'essence d'amandes amères, en dégageant de l'hydrogène, et la transforme en acide benzoïque :

$$\underbrace{C^{14}H^6O^2}_{\text{Essence d'amandes amères.}} + KO,HO = \underbrace{KO,C^{14}H^5O^3}_{\text{Benzoate de potasse.}} + H^2.$$

L'acide sulfurique anhydre donne avec l'essence d'amandes amères un acide double particulier dont le sel de baryte est visqueux.

(M. MITSCHERLICH.)

Les bisulfites alcalins forment avec l'essence d'amandes amères des combinaisons solubles dans l'eau et généralement cristallisables.

(M. BERTAGNINI.)

L'aniline convertit l'essence d'amandes amères en *benzoylanilide* $C^{26}H^{11}Az$.

Lorsqu'on fait réagir l'urée sur l'essence d'amandes amères, on obtient une substance pulvérulente, de couleur blanche, la *benzoyluréide* $C^{50}H^{28}Az^8O^8$. (LAURENT et GERHARDT.)

Le chlore produit, avec l'essence d'amandes amères, un phénomène de

substitution très-simple; il dégage de l'acide chlorhydrique, et donne naissance à un composé chloré, le *chlorure de benzoyle*, qui a pour formule $C^{14}H^5O^2,Cl$. Cette réaction peut être représentée de la manière suivante :

$$\underbrace{C^{14}H^6O^2}_{\text{Essence d'amandes amères.}} + 2Cl = HCl + \underbrace{C^{14}H^5O^2,Cl}_{\text{Chlorure de benzoyle.}}$$

Le brôme, l'iode, le soufre et le cyanogène forment des combinaisons analogues.

On voit donc que l'on peut admettre, dans l'essence d'amandes amères, un radical hypothétique $C^{14}H^5O^2$, comparable au cyanogène. Toutefois ce radical n'a pas été isolé jusqu'à présent.

Ces considérations ingénieuses sur la constitution de l'essence d'amandes amères ont été développées par MM. Liebig et Wœhler dans un travail remarquable, qui a exercé une grande influence sur les progrès de la chimie organique.

Préparation. — On prépare l'essence d'amandes amères en distillant de l'eau sur des feuilles de laurier-cerise, ou sur des amandes amères préalablement écrasées et débarrassées par la pression de l'huile fixe qu'elles contiennent. La distillation de l'eau sur le tourteau d'amandes amères ne doit être faite qu'après un contact à froid de douze à quinze heures. L'huile essentielle brute contient de la benzoïne, de l'acide benzoïque et de l'acide cyanhydrique. Pour la purifier, on la distille de nouveau sur une dissolution de perchlorure de fer et de potasse caustique ou sur un lait de chaux. On la dessèche ensuite avec du chlorure de calcium.

On doit à MM. Robiquet et Boutron des observations du plus grand intérêt sur le mode de production de l'essence d'amandes amères. Ces chimistes ont démontré, par un grand nombre d'expériences précises, que l'huile essentielle ne préexiste pas dans les amandes amères, qu'elle prend naissance lorsqu'on met les amandes en contact avec l'eau, et que lorsqu'on retire des amandes amères une substance cristalline qu'ils ont nommée *amygdaline*, on n'obtient plus d'huile volatile.

MM. Liebig et Wœhler ont donné la véritable théorie de la préparation de l'essence d'amandes amères, en démontrant que les amandes contiennent une espèce de ferment qu'ils ont nommé *émulsine*, lequel peut transformer l'amygdaline en essence d'amandes amères.

Plus tard, M. Robiquet isola le ferment des amandes amères et lui donna le nom de *synaptase*.

La synaptase ou émulsine se coagule à 60°; les acides et l'alcool paralysent son action sur l'amygdaline. Lorsqu'on se propose d'extraire l'essence d'amandes amères, il faut éviter toutes les circonstances qui peuvent arrêter l'action de la synaptase.

L'essence d'amandes amères est donc le produit d'une espèce de fermentation que nous avons nommée *fermentation amygdalique*.

100 parties d'amygdaline donnent environ 47 parties d'essence brute.

L'amygdaline, en se transformant en huile essentielle, sous l'influence de la synaptase, donne naissance à d'autres produits secondaires, et principalement à du glucose.

L'essence d'amandes amères peut être obtenue par la distillation d'un mélange de benzoate et de formiate de chaux. Lorsqu'on soumet un pareil mélange à la distillation, le produit liquide de la distillation renferme de l'essence d'amandes amères. Pour que cette expérience réussisse, il est nécessaire de bien mélanger les sels et de ne distiller le mélange que par petites portions. Lorsqu'on agite vivement le produit de la distillation avec une solution concentrée de bisulfite de soude, on obtient une bouillie cristalline, formée par une substance oléagineuse brune, qui empâte le composé d'essence d'amandes amères et de bisulfite de soude, découvert par M. Bertagnini. On purifie ce composé par des lavages à l'alcool. Il suffit de le traiter par du carbonate de soude pour mettre l'essence d'amandes amères pure en liberté. (M. Piria.)

L'essence d'amandes amères peut encore être obtenue en chauffant doucement dans une cornue tubulée du cyanure de benzoyle cristallisé et pur avec de l'acide chlorhydrique, et en ajoutant du zinc métallique : le dégagement de gaz hydrogène cesse bientôt, surtout si l'on a soin d'agiter le mélange pour mettre le cyanure fondu en contact avec le métal.

A mesure qu'on ajoute du zinc, on voit le cyanure se colorer en jaune, et l'on perçoit en même temps l'odeur de l'acide cyanhydrique, à laquelle succède bientôt celle de l'essence d'amandes amères elle-même. Il est nécessaire d'ajouter successivement une quantité de zinc assez considérable pour opérer cette réduction du cyanure de benzoale en hydrure et en acide cyanhydrique.

Vers la fin de l'opération, le métal se recouvre d'une masse onctueuse d'un jaune sale. On sépare la solution de chlorure de zinc et l'on traite la matière qui reste avec le métal, par de la potasse chaude. On obtient ainsi des gouttes oléagineuses, d'un jaune rougeâtre, qui répandent l'odeur de l'essence d'amandes amères. Lorsqu'on soumet le tout à la distillation, il passe d'abord de l'essence d'amandes amères avec de l'eau, et plus tard un liquide laiteux qui renferme de la benzoïne.

L'hydrure de benzoyle ainsi obtenu possède exactement les propriétés et la composition que la théorie lui assigne. (M. H. Kolbe.)

BENZOÏNE. $C^{14}H^6O^2$.

C^{14}	1050,00	.....	79,24
H^6	75,00	.....	5,66
O^2	200,00	.....	15,10
	1325,00		100,00

Ce corps, découvert par MM. Robiquet et Boutron, est isomérique avec l'essence d'amandes amères ; quelques chimistes doublent sa formule et la représentent par $C^{28}H^{12}O^4$.

PRÉPARATION. — On prépare la benzoïne en soumettant l'essence brute d'amandes amères à l'action de la potasse, du carbonate de baryte, du sulfure ou du cyanure de potassium.

Lorsque, après avoir ajouté quelques gouttes d'acide cyanhydrique à un mélange d'essence d'amandes amères et de potasse, on le chauffe à 70°, la production de la benzoïne est beaucoup plus rapide.

(M. ZININ.)

PROPRIÉTÉS. — La benzoïne cristallise en prismes incolores, transparents; elle n'a ni odeur ni saveur; elle est plus soluble dans l'eau chaude que dans l'eau froide. Elle se dissout dans l'alcool et dans l'acide sulfurique concentré. Elle fond à 120°, prend feu au contact des corps en ignition et brûle avec une flamme fuligineuse.

Lorsqu'on la fait passer à travers un tube de porcelaine chauffé au rouge, elle éprouve une transformation isomérique, et donne naissance à de l'essence d'amandes amères. Ainsi l'essence d'amandes amères peut être transformée en benzoïne, et celle-ci à son tour peut, en subissant une nouvelle transformation isomérique, redevenir essence d'amandes amères. La benzoïne, traitée par le chlore, ne se comporte pas comme l'essence d'amandes amères; elle perd 1 équivalent d'hydrogène et forme un nouveau corps $C^{14}H^5O^2$, qui est le *benzyle*. Ce corps a, comme on le voit, la composition du radical hypothétique auquel on a donné le nom de benzoyle, mais il ne reproduit aucune des combinaisons benzoïques : aussi le représente-t-on souvent par la formule $C^{28}H^{10}O^4$.

L'acide azotique bouillant convertit aussi la benzoïne en benzyle.

La benzoïne, chauffée en présence d'une dissolution alcoolique de potasse, se transforme en benzylate de potasse :

$$\underbrace{2(C^{14}H^6O^2)}_{\text{Benzoïne.}} + KO,HO = \underbrace{KO,C^{28}H^{11}O^5}_{\text{Benzylate de potasse.}} + 2H.$$

La potasse en fusion attaque la benzoïne, dégage de l'hydrogène et produit du benzoate de potasse :

$$\underbrace{2(C^{14}H^6O^2)}_{\text{Benzoïne.}} + 2(KO,HO) = \underbrace{2(KO,C^{14}H^5O^3)}_{\text{Benzoate de potasse.}} + 4H.$$

Le chlorure de benzoyle transforme, avec l'aide d'une faible élévation de température, la benzoïne en *benzoylbenzoïne* $C^{42}H^{16}O^6$, soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool froid, insoluble dans l'eau. Le chlorure d'acétyle transforme de même la benzoïne en *acétylbenzoïne* $C^{32}H^{14}O^6$.

(M. ZININ.)

BENZOÏNAMIDE, AZOBENZOÏNE. $C^{12}H^{18}Az^2$.

Cette substance s'obtient en exposant à une douce chaleur un mélange de benzoïne et d'ammoniaque. Elle est blanche et soyeuse, presque insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle est isomérique avec l'hydrobenzamide et la benzhydramide.

(LAURENT.)

BENZOÏNAM. $C^{28}H^{12}AzO$.

Ce corps se forme lorsqu'on abandonne pendant plusieurs mois un mélange de benzoïne, d'alcool absolu et d'ammoniaque.

Le benzoïnam est cristallin, insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide sulfurique, l'alcool, l'éther et l'huile de pétrole. (LAURENT.)

BENZYLE.

Le benzyle est solide, jaune, insipide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther, volatil sans décomposition ; il cristallise en prismes à six pans.

Lorsqu'on le traite par une dissolution alcoolique de potasse, il donne naissance à un sel qui contient un acide particulier nommé *acide benzylique*. Cet acide a pour formule $C^{28}H^{11}O^5,HO$. On voit que la réaction de la potasse sur 2 équivalents de benzyle a déterminé la fixation de 2 équivalents d'eau.

L'*acide benzylique* présente, du reste, une grande analogie de propriétés avec l'acide benzoïque : il cristallise en rhomboèdres transparents, incolores et d'un grand éclat, ou en longues aiguilles prismatiques, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante. Il fond à 120° et n'est pas volatil.

L'action du perchlorure de phosphore sur l'acide benzylique donne un composé chloré, le *chlorure de benzyle* $C^{28}H^{10}O^4,Cl$.

Le chlorure de benzyle est un liquide incolore, doué d'une odeur forte, plus pesant que l'eau et bouillant vers 270°. Il s'altère promptement au contact de l'air en donnant de l'acide benzylique et de l'acide chlorhydrique. (M. CAHOURS.)

Hydrobenzyle. $C^{28}H^{12}O^2$. — Ce corps prend naissance dans l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur le benzyle. Il est cristallin, soluble dans l'alcool, l'éther, l'acide sulfurique et insoluble dans l'eau. Il fond à 42° et distille sans altération. (MM. LAURENT et ZININ.)

Cyanobenzyle. $C^{28}H^{10}O^4(CyH)^2$. — Le cyanobenzyle forme des tables rhomboïdales, d'une blancheur éclatante, solubles dans l'alcool, fusibles et décomposables par l'action de la chaleur. On l'obtient en ajoutant de l'acide cyanhydrique anhydre dans une dissolution alcoolique de benzyle. (M. ZININ.)

L'ammoniaque, en réagissant sur le benzyle, produit trois corps :

L'*imabenzyle* $C^{28}H^{14}AzO^2$, fusible à 140°, très-peu soluble dans l'alcool et dans l'éther.

La *benzylimide* $C^{28}H^{11}AzO^2$, fusible à 130°, plus soluble dans l'alcool et dans l'éther que l'imabenzyle.

Le *benzylam* $C^{28}H^9Az$, fusible à 101°, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther : il distille sans altération. (MM. LAURENT et ZININ.)

HYDROBENZOÏNE. $C^{28}H^{14}O^4$.

L'hydrobenzoïne résulte de l'action simultanée du zinc et de l'acide chlorhydrique sur l'essence d'amandes amères : elle peut être préparée de la manière suivante :

On dissout 4 parties d'essence d'amandes amères pure et débarrassée d'acide cyanhydrique dans 6 parties d'alcool à 0°,85, et l'on y ajoute encore 4 parties du même alcool préalablement saturé d'acide chlorhydrique. On introduit peu à peu dans le mélange 1 partie de zinc en grenaille fine ; le mélange s'échauffe fortement et se colore en jaune ou en jaune verdâtre ; il ne se dégage pas d'hydrogène, bien que le zinc se recouvre de bulles qui restent adhérentes ; il faut éviter une action trop vive ; il se formerait dans ce cas une quantité notable d'un produit secondaire.

On est quelquefois obligé d'ajouter un peu d'éther au mélange pour dissoudre la matière huileuse, très-peu soluble dans l'alcool, qui prend naissance dans la réaction, et qui rend difficile l'action de l'acide sur le zinc.

Lorsque l'action est épuisée, on chauffe jusqu'à l'ébullition, puis on ajoute à la dissolution 3 ou 4 fois autant d'eau qu'on a employé d'essence. Il se sépare un corps huileux ou résinoïde qui, par le refroidissement, se concrète en cristaux assez durs. La dissolution elle-même se remplit de cristaux. On sépare ceux-ci et on les comprime dans des doubles de papier à filtrer qui absorbent une matière huileuse à odeur aromatique, mais irritant les yeux, qui paraît être de l'alcool benzoïque. On obtient en cristaux les trois quarts du poids de l'essence employée. La dissolution aqueuse retient encore une certaine quantité du corps solide, mais l'évaporation fournirait un produit moins pur. Pour purifier les cristaux, on les lave d'abord avec un peu d'éther froid, puis on les dissout dans l'alcool chaud ; on obtient, par le refroidissement, des tables rhomboïdales.

L'hydrobenzoïne ainsi obtenue fond à 130° et n'entre en ébullition qu'au-dessus de 300° ; elle est soluble dans l'éther, surtout à chaud, et très-soluble dans l'alcool bouillant.

L'acide azotique à 1,36 de densité n'agit pas sur l'hydrobenzoïne à froid : en chauffant légèrement, la réaction se manifeste avec dégagement de vapeurs rutilantes, et il se forme de la benzoïne : en prolongeant la réaction avec de l'acide azotique concentré, on obtient du benzyle $C^{28}H^{10}O^4$.

L'hydrobenzoïne n'est attaquée ni par une dissolution aqueuse, ni par une dissolution alcoolique de potasse. (M. ZININ.)

PEROXYDE DE BENZOYLE.

Le peroxyde de benzoyle s'obtient en délayant dans l'eau des quantités

équivalentes de chlorure de benzoyle et de bioxyde de baryum. Une double décomposition s'accomplit, et il se forme du peroxyde de benzoyle.

Le peroxyde de benzoyle se sépare de sa solution éthérée en gros cristaux brillants. Chauffé au-dessus de 100°, il se décompose avec une faible explosion et avec dégagement d'acide carbonique. Lorsqu'on le fait bouillir avec de la potasse caustique, il se décompose en oxygène et en acide benzoïque. (M. B. C. BRODIE.)

ACTION DU CHLORE SUR L'ESSENCE D'AMANDES AMÈRES.

CHLORURE DE BENZOYLE. $C^{14}H^5O^2,Cl$.

C^{14}	1050,00		59,80
H^5	62,50		3,55
O^2	200,00		11,39
Cl	443,20		25,26
	1755,70		100,00

PROPRIÉTÉS. — Le chlorure de benzoyle est liquide, incolore, d'une odeur forte et pénétrante. Sa densité est 1,106. Il bout à 195°; la densité de sa vapeur est égale à 4,98. Il est inflammable et brûle avec une flamme verte. Lorsqu'on le met en contact avec l'eau, il se décompose à la manière des chlorures de phosphore et d'arsenic, et produit de l'acide chlorhydrique et de l'acide benzoïque :

$$\underbrace{C^{14}H^5O^2,Cl}_{\text{Chlorure de benzoyle.}} + 2HO = HCl + \underbrace{C^{14}H^5O^3,HO}_{\text{Acide benzoïque.}}.$$

Les alcalis le transforment en chlorure et en benzoates alcalins :

$$\underbrace{C^{14}H^5O^2,Cl}_{\text{Chlorure de benzoyle.}} + 2MO = MCl + \underbrace{MO,C^{14}H^5O^3}_{\text{Benzoate alcalin.}}.$$

L'action de l'ammoniaque sur le chlorure de benzoyle donne de la *benzamide* et du chlorhydrate d'ammoniaque :

$$\underbrace{C^{14}H^5O^2,Cl}_{\text{Chlorure de benzoyle.}} + 2AzH^3 = AzH^3,HCl + \underbrace{C^{14}H^5O^2,AzH^2}_{\text{Benzamide.}}.$$

L'aniline, mélangée avec le chlorure de benzoyle, se convertit en *benzanilide*.

L'oxamide et le chlorure de benzoyle se décomposent mutuellement à une température élevée, et forment du benzonitrile, de l'acide chlorhydrique, de l'acide cyanhydrique, de l'acide carbonique et de l'eau :

$$\underbrace{C^{14}H^5O^2,Cl}_{\text{Chlorure de benzoyle.}} + \underbrace{2C^2O^2,AzH^2}_{\text{Oxamide.}} = \underbrace{C^{14}H^5Az}_{\text{Benzonitrile.}} + \underbrace{HCl}_{\text{Acide chlorhydr.}} + \underbrace{HC^2Az}_{\text{Acide cyanhydr.}} + \underbrace{2CO^2}_{\text{Acide carbonique.}} + \underbrace{2HO}_{\text{Eau.}}.$$

(M. CHIOZZA.)

Le chlorure de benzoyle réagit sur plusieurs sels organiques à base d'alcali, et produit des acides anhydres. Ainsi, en chauffant un mélange de benzoate de soude desséché et de chlorure de benzoyle, on obtient de l'acide benzoïque anhydre :

$$\underbrace{C^{14}H^5O^2,Cl}_{\text{Chlorure de benzoyle.}} + \underbrace{NaO,C^{14}H^5O^3}_{\text{Benzoate de soude.}} = NaCl + \underbrace{2C^{14}H^5O^3}_{\text{Acide benzoïque anhydre.}}.$$

Nous rappellerons ici que l'acide acétique anhydre se prépare en faisant arriver goutte à goutte du chlorure de benzoyle sur de l'acétate de potasse fondu. (GERHARDT.)

L'essence d'amandes amères forme avec le chlorure de benzoyle une combinaison cristalline qui a la composition suivante : $C^{14}H^6O^2,C^{14}H^5O^2Cl$. (LAURENT et GERHARDT.)

Dans certaines circonstances, le chlore s'unit au chlorure de benzoyle et donne un composé liquide $C^{14}H^5O^2Cl,Cl$, qui a reçu le nom de *chlorure de chlorobenzoyle*. (M. CHIOZZA.)

L'alcool, chauffé en présence du chlorure de benzoyle, se change en éther benzoïque ou benzoate d'éthyle $C^{14}H^5O^3,C^4H^5O$.

On voit que le chlorure de benzoyle se comporte, dans toutes ses réactions, comme une combinaison de 1 équivalent de chlore avec un radical composé fonctionnant comme un corps simple.

En traitant le chlorure de benzoyle par un bromure, un iodure, un sulfure, un cyanure, on donne naissance à des composés correspondant au chlorure de benzoyle, et dans lesquels le chlore est remplacé par le brôme, l'iode, le soufre et le cyanogène. On obtient ainsi :

Le bromure de benzoyle.....	$C^{14}H^5O^2,Br$.
L'iodure de benzoyle.....	$C^{14}H^5O^2,I$.
Le sulfure de benzoyle.....	$C^{14}H^5O^2,S$.
Le cyanure de benzoyle.....	$C^{14}H^5O^2,Cy$.

(MM. LIEBIG et WOEHLER.)

Lorsqu'on ajoute du chlorure de benzoyle à du sulfocyanure de potassium, il se manifeste une réaction très-vive, dans laquelle il se forme du benzonitrile, bouillant à 191°, et du sulfure de carbone. (M. LIMPRICHT.)

PRÉPARATION. — Le chlorure de benzoyle s'obtient : 1° en faisant passer du chlore dans l'essence d'amandes amères ; 2° en traitant l'acide benzoïque par le perchlorure de phosphore ; 3° en chauffant un benzoate métallique en présence de l'oxychlorure de phosphore.

BROMURE DE BENZOYLE.

Le bromure de benzoyle s'obtient de la même manière que le chlorure. Il cristallise en lames transparentes, qui brunissent à l'air. L'eau et les

alcalis lui font subir la même décomposition qu'au chlorure de benzoyle : il se dissout dans l'éther et dans l'alcool sans se décomposer.

IODURE DE BENZOYLE.

L'iodure de benzoyle se prépare en distillant du chlorure de benzoyle avec de l'iodure de potassium.

L'iodure de benzoyle est une masse cristalline, colorée en brun par un excès d'iode : à l'état pur, il forme des cristaux lamelleux, incolores, fusibles, qui brunissent rapidement à l'air, et se comportent avec l'eau et les alcalis comme les combinaisons précédentes.

(MM. Liebig et Wœhler.)

FLUORURE DE BENZOYLE. $C^{14}H^{5}O^{2},Fl$.

Le fluorure de benzoyle se prépare en introduisant dans une cornue de platine un mélange formé de 1 équivalent de chlorure de benzoyle et d'un peu plus de 1 équivalent de fluorhydrate de fluorure de potassium finement pulvérisé et parfaitement sec ; il se dégage des vapeurs d'acide fluorhydrique ; lorsque ces vapeurs ont cessé de se former, la réaction est terminée ; on distille, et l'on recueille la partie qui passe entre 155° et 162° : on la condense dans un petit récipient de platine.

Pour protéger le verre du thermomètre, on le place dans un petit tube de platine qui traverse la tubulure que porte la cornue. Pour obtenir le fluorure de benzoyle tout à fait pur, on le distille de nouveau en fractionnant les produits distillés.

Le fluorure de benzoyle est un liquide oléagineux, incolore, plus dense que l'eau, d'une odeur encore plus irritante que celle du chlorure. Il bout à 161°,5 sous la pression de $0^{m},745$; le liquide pur attaque à peine le verre ; néanmoins on ne peut pas prendre sa densité de vapeur dans des vases de verre.

Ses réactions ont de l'analogie avec celles du chlorure de benzoyle ; il est soluble dans l'éther sans décomposition ; l'eau le change en acide fluorhydrique et en acide benzoïque : avec la potasse, il donne du benzoate de potasse et du fluorure de potassium ; avec l'alcool, il fournit de l'éther benzoïque ; avec l'ammoniaque, il donne de la benzamide.

(M. Borodine.)

CYANURE DE BENZOYLE.

Le cyanure de benzoyle se produit en distillant du chlorure de benzoyle avec du cyanure de mercure.

Le cyanure de benzoyle est une huile jaune qui devient incolore par la rectification ; elle possède une odeur très-forte, analogue à celle de la cannelle, et provoquant le larmoiement : sa saveur est douceâtre, avec un arrière-goût d'acide cyanhydrique. Elle est très-inflammable.

(MM. Wœhler et Liebig.)

SULFURE DE BENZOYLE.

Le sulfure de benzoyle s'obtient en distillant du chlorure de benzoyle avec du sulfure de plomb, sous la forme d'une huile jaune qui se prend en une masse jaune, cristalline et molle, d'une odeur particulière et désagréable.

L'eau bouillante ne l'altère pas sensiblement : une solution de potasse le convertit peu à peu en acide benzoïque et en sulfure de potassium. Il est inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse en dégageant de l'acide sulfureux. L'éther et l'alcool le dissolvent sans se décomposer.

(MM. Liebig et Wœhler.)

SULFOCYANURE DE BENZOYLE.

Lorsqu'on abandonne à lui-même un mélange de sulfure de carbone, d'ammoniaque et d'essence d'amandes amères, il se dépose après quelque temps, dans la liqueur, des cristaux grenus de *sulfocyanure de benzoyle*. On purifie ces cristaux en les comprimant dans du papier joseph et en les lavant avec de l'éther.

Le sulfocyanure de benzoyle est inodore, d'une saveur amère, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il colore en rouge de sang le perchlorure de fer. (M. Quadrat.)

ACTION DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE ET DU CYANURE DE MERCURE SUR L'ESSENCE D'AMANDES AMÈRES.

Lorsqu'on mélange de l'eau distillée d'amandes amères avec de l'acide chlorhydrique, et qu'on évapore la liqueur au-dessous de 100°, il se forme une huile jaunâtre qui a pour formule $C^2AzH,C^{14}H^6O^2$. Cette huile est inaltérable à l'air, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité est de 1,124. Une température de 170° la décompose en acide cyanhydrique et en essence d'amandes amères.

(M. Voelckel.)

En évaporant un mélange formé de 120 grammes d'eau de laurier-cerise, 1 gramme de cyanure de mercure et 1 gramme d'acide chlorhydrique concentré, on obtient une huile jaune, dont la densité est égale à 1,084, qui se fige par le refroidissement, et se dissout dans 20 parties d'eau. Cette huile, agitée avec de l'ammoniaque, se décompose en essence d'amandes amères et en un sel double ammoniacal qui reste dissous dans la liqueur. (M. Prenleloup.)

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR L'ESSENCE D'AMANDES AMÈRES.

HYDROBENZAMIDE. $C^{14}H^{18}Az^2$.

Cette substance a été découverte par Laurent, qui l'a obtenue en

exposant à une température de 40° ou 50° un mélange de 1 volume d'essence d'amandes amères et de 20 volumes d'ammoniaque liquide :

$$\underbrace{3(C^{14}H^{6}O^{2})}_{\text{Essence d'amandes amères.}} + 2AzH^{3} = 6HO + \underbrace{C^{42}H^{18}Az^{2}}_{\text{Hydrobenzamide.}}.$$

L'hydrobenzamide est insoluble dans l'eau et l'éther, soluble dans l'alcool ; elle cristallise en octaèdres ou en prismes rhomboïdaux, insipides, fusibles à 110° et brûlant avec une flamme fuligineuse. Lorsqu'on la chauffe pendant quelque temps à 120°, elle éprouve une transformation moléculaire et se convertit en une base organique azotée, qui a reçu le nom d'*amarine*. L'hydrobenzamide, soumise à la distillation, donne une huile volatile et un alcaloïde nouveau, la *lophine*, $C^{46}H^{17}Az$.

L'acide chlorhydrique transforme rapidement l'hydrobenzamide en chlorhydrate d'ammoniaque et en essence d'amandes amères.

L'hydrobenzamide, traitée par une dissolution bouillante de potasse, se change en amarine.

Lorsqu'on fait fondre un mélange d'hydrobenzamide et de potasse caustique, la masse noircit, dégage de l'ammoniaque, de l'hydrogène carboné, et donne naissance à trois corps particuliers, dont la nature n'est pas encore bien connue :

1° Un liquide huileux indéterminé ;

2° Une matière solide, cristallisable, qui a pour formule $C^{22}H^{8}O^{8}$, et à laquelle on a donné le nom de *benzolone* ;

3° Une substance cristalline, la *benzostilbine*, $C^{62}H^{8}O^{4}$.

(M. Rochleder.)

ACTION DU CHLORE SUR L'HYDROBENZAMIDE.

L'hydrobenzamide, traitée par le gaz chlore sec, se transforme en une masse visqueuse de couleur jaunâtre, la *bichlorhydrobenzamide*; qui a pour formule $C^{42}H^{18}Az^{2}Cl^{2}$.

La bichlorobenzamide est décomposée par l'eau, en chlorhydrate d'ammoniaque, en acide chlorhydrique, et en une huile bouillant entre 180° et 190°, qui possède toutes les propriétés d'un mélange d'essence d'amandes amères et de benzonitrile.

La bichlorhydrobenzamide, chauffée au bain-marie entre 180° et 200°, se décompose ; il se dégage de l'acide chlorhydrique ; il distille une huile incolore, et il reste un résidu qui s'épaissit par le refroidissement.

Le liquide huileux, qui est plus lourd que l'eau, est de la *monochlorhydrobenzamide* : sa saveur est suffocante et tient à la fois de celle du chlore et du benzonitrile. La monochlorhydrobenzamide est soluble dans l'alcool et dans l'éther; elle est décomposée lentement par l'eau en donnant naissance à de l'acide chlorhydrique ; chauffée avec l'acide sulfurique étendu, elle est à peine décomposée. Cette substance, maintenue

pendant vingt-quatre heures en contact avec l'acide azotique concentré, donne une combinaison nitrée $C^{42}H^{16}Cl(AzO^4)Az^2$, qui est précipitée par l'eau. Cette substance est huileuse et très-irritante ; dissoute dans l'alcool et traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque, elle se décompose en benzonitrile et en sulfobenzamide.

Un mélange d'hydrobenzamide chlorée, d'acide azotique et d'acide sulfurique, maintenu en contact pendant vingt-quatre heures, puis traité par l'eau, donne du *nitrobenzonitrile* cristallisé.

Le résidu que la bichlorhydrobenzamide laisse, après avoir été chauffée à 220°, donne, par l'action de l'eau, de l'éther et de l'alcool, les substances suivantes :

La dissolution aqueuse laisse précipiter par le refroidissement une poudre blanche, s'agglomérant par l'action de l'alcool en cristaux durs et grenus dont la composition correspond à la formule $C^{56}H^{23}ClAz^2,HCl$.

Les cristaux qui se séparent d'une solution aqueuse contiennent en outre 2 équivalents d'eau. L'ammoniaque, en réagissant sur la dissolution du chlorhydrate, en sépare la base $C^{56}H^{24}Az^2$, exempte de chlore, sous forme de flocons blancs, solubles dans l'alcool ; la dissolution alcoolique laisse séparer la base sous forme de cristaux aiguillés.

La dissolution éthérée laisse déposer des cristaux aiguillés, insolubles dans l'eau, sublimables à 300°, dont la composition correspond à la formule $C^{56}H^{21}Az^3$.

La dissolution alcoolique contient enfin des cristaux insolubles dans l'eau et dans l'éther, qui, desséchés au-dessus de l'acide sulfurique, présentent une composition correspondant à la formule $C^{46}H^{23}Az^3,HCl + 4HO$. (M. Th. Muller.)

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR L'HYDROBENZAMIDE.

Lorsque l'hydrobenzamide, saturée à froid par l'acide chlorhydrique sec, est portée à des températures graduellement croissantes, il commence vers 160° à passer une huile jaune ; lorsque la température arrive à 230°, on la maintient pendant quelques heures à ce degré, et l'on considère ensuite la réaction comme terminée.

L'huile, recueillie à la distillation, est purifiée de l'acide chlorhydrique qu'elle peut contenir, au moyen d'un courant d'acide carbonique qu'on y fait passer à 100°, et distillée ensuite dans le même gaz à 180°. Rectifiée, elle passe entre 179° et 181° ; elle est formée d'un mélange de benzonitrile $C^{14}H^5Az$ et d'éther benzochlorhydrique.

(MM. Ekmann, Kuehn.)

En reprenant le résidu solide par l'éther, en ajoutant la liqueur éthérée au résidu de la distillation de la liqueur alcoolique, en faisant bouillir à plusieurs reprises avec de l'oxyde d'argent, et en précipitant l'excès d'argent par l'hydrogène sulfuré, on sépare une base particulière, la *tribenzylammine* $(C^{14}H^7)^3Az$. Cette base est obtenue ainsi en lamelles

nacrées d'un beau blanc ; elle cristallise par évaporation lente en prismes assez gros. Elle fond à 90°, se dissout assez facilement dans l'alcool et dans l'éther. Elle est très-peu soluble dans l'eau. Les cristaux ne perdent pas d'eau à 90°. (M. KUEHN.)

La masse restée dans la cornue devient vitreuse par le refroidissement. Traitée par l'alcool ordinaire à froid, elle donne une liqueur brun rouge et des flocons jaunes.

Ces derniers, peu solubles dans l'alcool bouillant, se dissolvent mieux dans un mélange d'alcool et de chloroforme : la liqueur laisse déposer par le refroidissement des aiguilles soyeuses de *lophine*. Les eaux mères renferment une autre base ayant la même composition que la lophine, mais fusible à 170°, très-soluble dans l'alcool et cristallisant en aiguilles blanches feutrées qui renferment 1 équivalent d'eau. Le sel de platine cristallise en petites tables hexagonales, groupées, microscopiques, d'un beau jaune et renfermant 4 équivalents d'eau.

La solution brun rouge provenant du traitement alcoolique de la masse restant dans la cornue fournit, par l'évaporation, des mamelons de lophine. Les eaux mères contiennent une petite quantité d'une autre base qui paraît être l'amarine. Les dernières eaux mères, traitées par la potasse, abandonnent une huile qui se concrète à froid et qui est épuisée par l'eau bouillante, pour enlever la potasse. L'eau se charge en même temps d'une petite quantité de benzamide. Après ce traitement, la solution alcoolique de l'huile additionnée d'acide oxalique en dissolution alcoolique, donne des paillettes nacrées, fusibles à 240°, et ne renfermant pas d'eau. Ces paillettes constituent l'oxalate d'une base ayant pour formule $C^{42}H^{20}Az^2$. Cette base fond à 100°. Son sel de platine, en petits prismes microscopiques, presque insolubles dans l'alcool, renferme 4 équivalents d'eau.

Les eaux mères de l'oxalate de cette base, débarrassées par la chaux de l'acide oxalique qu'elles renferment, donnent une huile brune, solide à froid, qui, dissoute dans l'alcool, fournit une cristallisation en aiguilles d'une base isomère avec la précédente, mais qui s'en distingue par son point de fusion et par son sel de platine anhydre.

Les dernières eaux mères fournissent une huile qui ne s'est plus solidifiée. Traitée par l'acide chlorhydrique en solution alcoolique, cette huile donne une petite quantité de chlorhydrate d'une base qui a pour formule $C^{28}H^{12}Az^2$. Le sel ainsi obtenu est anhydre : il fond à 220° et se présente en grandes tables hexagonales. (MM. ERMANN, KUEHN.)

AMARINE.

L'amarine se produit en chauffant l'hydrobenzamide entre 120° et 130° (M. BERTAGNINI), en faisant bouillir l'hydrobenzamide avec des dissolutions alcalines (MM. FOWNES, LAURENT), en distillant avec de la chaux hydratée le bisulfite d'hydrure de benzoyle et d'ammoniaque (M. GOSSMANN).

L'amarine est une base incolore, inodore, d'une saveur amère, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool bouillant. Elle fond à 100°, et se solidifie en une masse vitreuse, translucide, non cristalline. Elle se transforme par la distillation en une huile très-volatile et en une substance appelée *pyrobenzoline*. (FOWNES.)

Un équivalent d'amarine, chauffé pendant plusieurs heures entre 80° et 100° avec un peu plus de 1 équivalent d'amarine, donne de l'*iodhydrate de diéthylamarine* $C^{42}H^{16}(C^4H^5)^3,Az^2,HI$. Ce sel est beaucoup plus soluble dans l'eau et dans l'alcool que l'iodhydrate d'amarine ; il est presque insoluble dans l'éther. Lorsqu'on chauffe une dissolution alcoolique de ce sel avec de la potasse, on obtient de l'iodure de potassium et de la *diéthylamarine*. Cette base, qui cristallise en prismes, est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle fond entre 110° et 115°, et ne s'épaissit qu'à 70°. (M. BORODINE.)

Les sels d'amarine sont généralement peu solubles dans l'eau ; le *chlorhydrate d'amarine* $C^{42}H^{18}Az^2,HCl$ cristallise en aiguilles brillantes. On l'obtient directement en traitant l'amarine par l'acide chlorhydrique.

LOPHINE. $C^{46}H^{17}Az$.

Cette base est cristallisable, incolore, inodore, insipide, insoluble dans l'eau, à peu près insoluble dans l'alcool, dans l'éther, soluble dans l'huile de pétrole et dans l'essence de térébenthine. Elle fond à 260° et peut distiller sans altération.

Le brôme paraît se combiner avec la lophine.

L'acide azotique bouillant la convertit en une substance cristalline qui a reçu le nom de *nitrilophyle*.

La lophine forme avec la plupart des acides des sels solubles dans l'alcool et insolubles dans l'eau.

Le *chlorhydrate de lophine* présente l'aspect de lamelles brillantes ; on le produit en traitant la lophine par l'acide chlorhydrique.

L'*azotate de lophine* $C^{46}H^{17}Az,AzO^5,3HO$ est cristallin.

La lophine, chauffée pendant soixante heures au bain-marie avec un excès d'iodure d'éthyle, fournit, comme produit principal, après le traitement par la potasse, de l'*iodure de diéthyllophinium*, en tablettes blanches microscopiques, fusibles à 234°, solubles dans l'eau et dans l'alcool. Ces cristaux ne sont pas décomposés par l'azotate d'argent ; mais l'oxyde d'argent en sépare la base libre ; celle-ci n'est pas cristallisable. Il se forme, outre l'iodhydrate de lophine, une petite quantité d'une substance insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et fusible à 125° ; le mélange renferme de l'acide iodhydrique libre.

L'iodure de diéthyllophinium, traité par le chlorure d'or, fournit, après avoir laissé déposer une poudre verdâtre, des aiguilles microscopiques d'un jaune-citron, renfermant $C^{42}H^{16}(C^4H^5)^2Az^2Cl,AuCl^3$.

En traitant la solution chlorhydrique de la base par l'azotate d'argent,

on obtient l'azotate en cristaux d'un éclat gras et renfermant $C^{42}H^{16}(C^4H^5)^2 Az^2,AzO^5,HO$. (M. Kuehn.)

BENZHYDRAMIDE.

Lorsqu'on traite l'essence d'amandes amères brute par l'ammoniaque caustique, on produit un corps isomère avec l'hydrobenzamide, et qui a été nommé *benzhydramide*. On obtient, en outre, deux autres corps azotés, l'*azobenzoyle* et l'*azotide benzoylique*.

La benzhydramide cristallise en aiguilles brillantes, fusibles, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et très-solubles dans l'éther.

L'acide chlorhydrique transforme la benzhydramide en acide cyanhydrique, en chlorhydrate d'ammoniaque et en essence d'amandes amères.

AZOTIDE BENZOYLIQUE.

Ce corps est blanc, pulvérulent, fusible, insoluble dans l'éther et à peu près insoluble dans l'alcool.

L'azotide benzoylique, soumis à la distillation, donne de la lophine et un produit nouveau, l'*amarone* $C^{32}H^{11}Az$.

Amarone. $C^{32}H^{11}Az$. — L'amarone cristallise en aiguilles fines, insipides et inodores, fusibles à 233°, insolubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool, solubles dans l'acide sulfurique, qui prend à leur contact une belle couleur rouge.

DIBENZOYLIMIDE.

L'ammoniaque, en réagissant sur l'essence d'amandes amères brute, donne naissance à un produit cristallisable qui a été nommé *dibenzoylimide*.

La dibenzoylimide est soluble dans l'alcool, dans l'esprit de bois, insoluble dans l'éther, inattaquable par l'acide chlorhydrique.

L'acide sulfurique dissout la dibenzoylimide en prenant une belle teinte rouge. (M. Robson.)

ACTION DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ ET DU SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE SUR L'ESSENCE D'AMANDES AMÈRES.

HYDRURE DE SULFOBENZOYLE.

Lorsqu'on traite l'hydrobenzamide par l'hydrogène sulfuré, ou lorsqu'on ajoute du sulfhydrate d'ammoniaque à une dissolution d'essence d'amandes amères dans l'alcool, on obtient un corps nommé *hydrure de sulfobenzoyle*, qui a pour formule $C^{14}H^6S^2$.

L'hydrure de sulfobenzoyle est blanc, pulvérulent, insoluble dans l'eau et l'alcool, peu soluble dans l'éther; il se ramollit à 95°. Quand on le décompose par la distillation, il donne naissance à deux produits pyro-

génés, le *stilbène* et le *thionessal*. L'hydrure de sulfobenzoyle peut être considéré comme de l'essence d'amandes amères, dont les 2 équivalents d'oxygène sont remplacés par 2 équivalents de soufre.

On a proposé de donner à l'hydrure de sulfobenzoyle le nom de *sulfobenzoïne*, et de doubler sa formule, qui deviendrait alors $C^{28}H^{12}S^4$. Le soufre remplacerait dans ce composé l'oxygène de la benzoïne.

(LAURENT, M. CAHOURS.)

THIONESSAL. $C^{26}H^9S$.

Ce corps se produit avec le stilbène dans la distillation de l'hydrure de sulfobenzoyle. Le thionessal est incolore, inodore; il cristallise en aiguilles soyeuses, fusibles à 178°, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther, solubles dans l'huile de pétrole. Il brûle avec une flamme rougeâtre, fuligineuse. Le brôme attaque le thionessal, et donne le *thionessal bibromé* $C^{26}H^7Br^2S$, qui est solide, pulvérulent, presque insoluble dans l'alcool, l'éther et l'huile de pétrole, fusible à une haute température et volatil sans décomposition.

L'acide azotique transforme le thionessal en *thionessal binitré* $C^{26}H^7(AzO^4)^2S$, jaune clair, pulvérulent, fusible.

Picryle. — Le stilbène et le thionessal sont presque toujours accompagnés d'un corps qu'on a nommé le *picryle*, $C^{12}H^{15}AzO^4$. Le picryle est incolore, inodore, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'éther. Son point de fusion est peu élevé; il se combine avec le brôme et le chlore. L'acide azotique le transforme en une matière jaune cristalline, très-peu soluble dans l'alcool, très-soluble dans l'éther. (LAURENT.)

HYDRURE DE SULFAZOBENZOYLE.

Ce corps se produit ordinairement en petites quantités dans la préparation de l'hydrure de sulfobenzoyle. Il se dépose en lamelles cristallines, lorsqu'on laisse évaporer spontanément sa dissolution alcoolique; il est incolore, transparent; il fond vers 125°. (LAURENT.)

SULFHYDRATE D'AZOBENZOYLE.

Un mélange formé de 1 volume d'essence d'amandes amères, 1 volume de sulfhydrate d'ammoniaque et 1 volume d'ammoniaque, abandonné pendant six mois à lui-même, puis bouilli avec un peu d'éther, laisse déposer une poudre blanche de sulfhydrate d'azobenzoyle. Ce composé est inodore, presque insoluble dans l'alcool, un peu soluble dans l'éther bouillant. (LAURENT.)

ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE SUR L'ESSENCE D'AMANDES AMÈRES.

Le perchlorure de phosphore, mis en contact avec l'essence d'amandes

amères, produit une réaction des plus vives. Il se forme de l'oxychlorure de phosphore et un corps nouveau appelé *chlorobenzol*, $C^{14}H^6Cl^2$, qui représente l'essence d'amandes amères, dont les 2 équivalents d'oxygène ont été remplacés par 2 équivalents de chlore.

Une dissolution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium l'attaque vivement en donnant naissance à du chlorure de potassium et à un produit blanc nacré, le *sulfobenzol* $C^{14}H^6S^2$, qui est isomérique avec l'hydrure de sulfobenzoyle. (M. Cahours.)

ACIDE FORMOBENZOYLIQUE. $C^{16}H^7O^5,HO = C^2HO^3,C^{14}H^6O^2,HO$.

C^{16}	1200,00		63,15
H^7	87,50		4,60
O^5	500,00		26,31
HO	112,50		5,94
	1900,00		100,00

L'essence d'amandes amères se combine avec différents acides pour former des acides doubles : l'acide formobenzoylique est une combinaison de cette espèce.

Lorsque l'acide formique est à l'état naissant, il s'unit à l'essence d'amandes amères, et produit l'acide formobenzoylique (M. Winckler). On prépare ordinairement l'acide formobenzoylique en traitant l'essence brute d'amandes amères par l'acide chlorhydrique.

On sait que l'essence d'amandes brute contient de l'acide cyanhydrique. Cet acide se transforme en acide formique et en ammoniaque sous l'influence de l'acide chlorhydrique :

$$HC^2Az + 4HO = AzH^3,HO,C^2HO^3.$$

(M. Pelouze.)

Il est donc facile de comprendre la production de l'acide formobenzoylique, en traitant l'essence d'amandes brute par l'acide chlorhydrique.

L'acide formobenzoylique est blanc, cristallin, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther; il fond à une basse température, et dégage, en se volatilisant, une odeur agréable de fleurs.

Lorsqu'on le traite par le peroxyde de manganèse, il donne de l'essence d'amandes amères et de l'acide carbonique.

Le *formobenzoylate de baryte* $BaO,C^2HO^3,C^{14}H^6O^2$, est cristallin, soluble dans l'eau et l'alcool.

Le *formobenzoylate d'argent* est blanc, soluble dans l'eau et cristallisable.

BENZOATE D'HYDRURE DE BENZOYLE. $C^{14}H^5O^3,2(C^{14}H^6O^2,HO)$.

Ce composé, qui a été découvert par MM. Boutron et Robiquet, peut être considéré comme une combinaison d'acide benzoïque et d'essence

d'amandes amères hydratée ; on l'obtient en faisant passer du chlore humide dans l'essence d'amandes amères. Il cristallise en prismes à base carrée, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool, fusibles et volatils sans décomposition.

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR L'ESSENCE D'AMANDES AMÈRES.

HYDRURE DE NITROBENZOYLE. $C^{14}H^5(AzO^4)O^2$.

L'acide azotique monohydraté attaque vivement l'essence d'amandes amères et la convertit en acide nitrobenzoïque.

Quand on arrête la réaction en ajoutant de l'eau dans la liqueur, on obtient une huile jaunâtre, qui se solidifie au bout de quelque temps. Ce produit a reçu le nom d'*hydrure de nitrobenzoyle*. On le purifie en l'exprimant sur du papier et en le lavant avec de l'eau froide.

L'hydrure de nitrobenzoyle est incolore, inodore, fusible et volatil. Il prend feu à une température élevée et brûle avec une flamme fuligineuse. Il se dissout dans l'eau, l'alcool, l'éther, et dans la plupart des acides minéraux. Lorsqu'on le soumet à l'action d'un oxydant énergique, il se transforme en acide nitrobenzoïque. Le chlore l'attaque, sous l'influence de la radiation solaire, et produit du *chlorure de nitrobenzoyle* $C^{14}H^4(AzO^4)O^2,Cl$.

Le chlorure de nitrobenzoyle, ou chlorure de benzoyle nitré, est un liquide jaunâtre, insoluble dans l'eau et plus dense que ce liquide. Il bout entre 265° et 268°, et s'altère peu à peu au contact de l'air humide en donnant de l'acide chlorhydrique et de beaux cristaux d'acide nitrobenzoïque.

L'ammoniaque réagit sur le chlorure de benzoyle nitré, et forme de la *nitrobenzamide* $C^{14}H^6Az^2O^6$.

Le brôme se dissout dans l'hydrure de nitrobenzoyle, et reste sans action à une température de 100°. A des températures élevées, il semble agir comme le chlore.

Lorsqu'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré à travers une dissolution alcoolique d'hydrure de nitrobenzoyle, la liqueur se trouble et dépose une poudre grisâtre dont la composition est représentée par la formule $C^{14}H^5(AzO^4)S^2$. Ce corps a été nommé *hydrure de sulfobenzoyle nitré*.

L'hydrure de sulfobenzoyle nitré est insoluble dans les dissolvants ordinaires. Il fond dans l'eau bouillante, et communique à la vapeur d'eau une odeur alliacée très-désagréable.

Les sulfites alcalins donnent avec l'hydrure de nitrobenzoyle des combinaisons solubles dans l'eau.

La potasse transforme l'hydrure de nitrobenzoyle en nitrobenzoate de potasse. (M. Bertagnini, M. Cahours.)

L'ammoniaque transforme l'hydrure de nitrobenzoyle en *hydrobenzamide trinitrée*, insoluble dans l'eau, dans l'éther et dans l'essence de térébenthine. L'alcool concentré et bouillant la dissout, et l'abandonne, par le refroidissement, sous forme de flocons blancs, formés d'aiguilles très-minces et brillantes.

Elle ne possède ni odeur ni saveur. Par l'action de la potasse étendue et bouillante, ou même simplement par l'action de la chaleur, elle se transforme en *amarine trinitrée*.

ACIDE BENZOIQUE ANHYDRE. $C^{14}H^5O^3$.

C^{14}	1050,00		74,33
H^5	62,50		4,42
O^3	300,00		21,25
	1412,50		100,00

Cet acide a été découvert par Gerhardt.

Propriétés. — L'acide benzoïque anhydre cristallise en prismes obliques, fusibles à 42°, volatils sans décomposition, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther. La dissolution d'acide benzoïque anhydre, nouvellement préparée, est neutre aux papiers réactifs.

L'eau bouillante convertit lentement l'acide benzoïque anhydre en acide benzoïque hydraté. Cette transformation est accélérée par la présence des alcalis.

L'acide benzoïque anhydre, traité par une dissolution chaude d'ammoniaque caustique, donne du benzoate d'ammoniaque et de la benzamide.

Lorsqu'on fait réagir de l'aniline sur l'acide benzoïque anhydre, on obtient de la *benzanilide*.

Préparation. — On prépare l'acide benzoïque anhydre en chauffant à 130° un mélange formé d'équivalents égaux de chlorure de benzoyle et de benzoate de soude desséché. Il se produit du chlorure de sodium et de l'acide benzoïque. En traitant alors la masse par l'eau froide, qui dissout le chlorure de sodium, on isole l'acide benzoïque anhydre.

L'oxalate de potasse, soumis à l'action du chlorure de benzoyle, donne aussi de l'acide benzoïque anhydre.

Le même acide prend encore naissance dans l'action de l'oxychlorure et du perchlorure de phosphore sur le benzoate de soude.

ACIDE NITROBENZOÏQUE ANHYDRE. $C^{14}H^4(AzO^4)O^3$.

L'acide nitrobenzoïque anhydre est blanc, fusible, à peu près insoluble dans l'alcool et l'éther. Il s'hydrate promptement au contact de l'eau. Pour l'obtenir, on chauffe à 150°, dans un petit ballon de verre, un mélange formé de 8 parties de nitrobenzoate de soude desséché et de 1 par-

tie d'oxychlorure de phosphore. Lorsque toute odeur de chlorure de benzoyle nitré a disparu, on lave rapidement la masse avec de l'eau froide. L'acide nitrobenzoïque forme le résidu. (GERHARDT.)

ACIDE BENZONITROBENZOÏQUE ANHYDRE. $C^{28}H^{9}(AzO^{4})O^{6} = C^{14}H^{5}O^{3}, C^{14}H^{4}(AzO^{4})O^{3}$.

L'acide benzonitrobenzoïque anhydre est fusible, soluble dans l'alcool et cristallisable. On le prépare en chauffant légèrement un mélange formé de 5 parties de chlorure de benzoyle et de 7 parties de nitrobenzoate de soude desséché. Le produit ainsi obtenu est traité par l'eau chaude, qui enlève le chlorure de sodium et laisse l'acide benzonitrobenzoïque pour résidu. Cet acide est lavé avec du carbonate de soude et soumis à la dessiccation; on le reprend ensuite par l'alcool, qui le laisse déposer, par le refroidissement, à l'état cristallin. (GERHARDT.)

ACIDE ACÉTOBENZOÏQUE ANHYDRE. $C^{18}H^{8}O^{6} = C^{4}H^{3}O^{3}, C^{14}H^{5}O^{3}$.

Cet acide est liquide, oléagineux, d'une odeur agréable de vin d'Espagne. Il bout à 150°, et se décompose à une température plus élevée, en donnant de l'acide acétique anhydre. Les alcalis le transforment rapidement en azotate et en benzoate alcalins.

On obtient de l'acide acétobenzoïque en traitant le benzoate de soude sec par le chlorure d'acétyle. (GERHARDT.)

ACIDE VALÉROBENZOÏQUE ANHYDRE. $C^{24}H^{14}O^{6} = C^{10}H^{9}O^{3}, C^{14}H^{5}O^{3}$.

L'acide valérobenzoïque anhydre est liquide, oléagineux, très-réfringent, plus dense que l'eau, d'une odeur agréable de pomme. Sa vapeur irrite vivement les yeux. Il se décompose vers 250°, en acide valérique et en acide benzoïque anhydre. Les alcalis le transforment en valérate et en benzoate alcalins. On le produit en faisant réagir le chlorure de benzoyle sur le valérate de potasse. (M. CHIOZZA.)

ACIDE PÉLARGOBENZOÏQUE ANHYDRE. $C^{32}H^{22}O^{6} = C^{18}H^{17}O^{3}, C^{14}H^{5}O^{3}$.

Cet acide est liquide, oléagineux, plus dense que l'eau. Il se congèle à quelques degrés au-dessous de zéro. Lorsqu'on le soumet à l'action d'une température graduellement croissante, il répand d'abord des vapeurs âcres, puis se dédouble en acide benzoïque et en acide pélargonique anhydres. Les alcalis le décomposent en benzoate et en pélargonate alcalins.

On le prépare comme l'acide valérobenzoïque anhydre.

(M. CHIOZZA.)

ACIDE ŒNANTHYLOBENZOÏQUE ANHYDRE. $C^{28}H^{18}O^{16} = C^{14}H^{13}O^{13},C^{14}H^{5}O^{3}$.

L'acide œnanthylobenzoïque est huileux, d'une odeur désagréable, d'une densité égale à 1,04. L'ammoniaque le transforme en un mélange d'œnanthylamide et de benzoate d'ammoniaque. On obtient l'acide œnanthylobenzoïque anhydre en décomposant l'œnanthylate de potasse par le chlorure de benzoïle. (MM. Chiozza et Malerba.)

ACIDE MYRISTOBENZOÏQUE ANHYDRE. $C^{42}H^{32}O^{6} = C^{28}H^{27}O^{3},C^{14}H^{5}O^{3}$.

Cet acide cristallise en lamelles brillantes, d'une odeur agréable et peu solubles dans l'éther. Il fond à 38°.

L'acide myristobenzoïque anhydre se produit quand on met en contact le chlorure de benzoyle et le myristate de potasse.

(MM. Chiozza et Malerba.)

ACIDE SALICYLOBENZOÏQUE ANHYDRE. $C^{28}H^{10}O^{8} = C^{14}H^{5}O^{5},C^{14}H^{5}O^{3}$.

L'acide salicylobenzoyque anhydre est amorphe, soluble dans l'éther, décomposable par l'eau bouillante en un mélange d'acide benzoïque et d'acide salicylique.

On obtient l'acide salicylobenzoïque anhydre en chauffant un mélange de salicylate de soude et de chlorure de benzoyle. (Gerhardt.)

ACIDE CINNAMOBENZOÏQUE ANHYDRE. $C^{32}H^{12}O^{6} = C^{18}H^{7}O^{3},C^{14}H^{5}O^{3}$.

L'acide cinnamobenzoïque présente l'aspect d'une huile grasse, à peu près incolore et inodore. Cet acide s'hydrate lentement au contact de l'air humide. Les alcalis le transforment en benzoate et en cinnamate alcalins. On le prépare en faisant réagir 7 parties de chlorure de benzoyle sur 10 parties de cinnamate de potasse desséché.

(Gerhardt.)

ACIDE CUMINOBENZOÏQUE ANHYDRE. $C^{34}H^{16}O^{6} = C^{20}H^{11}O^{3},C^{14}H^{5}O^{3}$.

Cet acide est huileux, incolore et inodore. Sa densité, prise à 23°, est 1,115. Il répand, lorsqu'on le chauffe, des vapeurs âcres et irritantes.

L'acide cuminobenzoïque s'altère lentement au contact de l'air. Les alcalis le convertissent en un mélange de benzoate et de cuminate alcalins.

L'action de l'ammoniaque sur l'acide cuminobenzoïque donne de la cuminamide et du benzoate d'ammoniaque. Il se produit parfois aussi dans cette réaction une certaine quantité de benzamide.

On prépare l'acide cuminobenzoïque anhydre en faisant réagir à une douce chaleur 15 parties de chlorure de benzoyle sur 20 parties de cuminate de soude desséché. Il se forme du chlorure de sodium et de l'acide cuminobenzoïque anhydre que l'on isole en traitant ce mélange par l'eau chaude, qui dissout seulement le chlorure de sodium. Après avoir lavé l'acide cuminobenzoïque avec une dissolution étendue de carbonate de soude, on le reprend par l'éther, qui, en s'évaporant, le dépose à l'état de pureté. (GERHARDT.)

ACIDE BENZOÏQUE HYDRATÉ. $C^{14}H^5O^3,HO$.

C^{14}	1050,00		68,85
H^5	62,50		4,09
O^3	300,00		19,67
HO	112,50		7,39
	1525,00		100,00

PROPRIÉTÉS. — L'acide benzoïque hydraté est blanc, solide; il cristallise en aiguilles hexagonales. Il est inodore à l'état de pureté; mais lorsqu'on l'a retiré du benjoin, il conserve souvent une odeur balsamique; il rougit la couleur du tournesol. Il entre en fusion à 120° et se sublime en partie à 145°. Il bout à 239°. Sa vapeur possède une densité égale à 4,26, qui correspond à 4 volumes ou 1 équivalent d'acide. Il exige pour se dissoudre 200 parties d'eau froide et 25 parties d'eau bouillante; il est très-soluble dans l'alcool et l'éther. Sa saveur est brûlante et rappelle celle des huiles essentielles; il est très-inflammable. Lorsqu'on le fait passer en vapeur sur de la pierre ponce chauffée au rouge, il se dédouble en acide carbonique et en benzine :

$$\underbrace{C^{14}H^5O^3,HO}_{\text{Acide benzoïque}} = 2CO^2 + \underbrace{C^{12}H^6}_{\text{Benzine.}}$$

(MM. BARRESWIL et BOUDAULT.)

La même décomposition s'opère quand on distille l'acide benzoïque sur de la chaux ou de la baryte caustique (M. MITSCHERLICH), ou bien encore lorsqu'on fait traverser aux vapeurs de cet acide un tube de terre porté au rouge et rempli de fer en tournures. (M. D'ARCET.)

Le chlore attaque l'acide benzoïque, sous l'influence de la radiation solaire, et donne trois acides chlorés qui ont pour formules :

$C^{14}H^4ClO^3,HO$,
$C^{14}H^3Cl^2O^3,HO$,
$C^{14}H^2Cl^3O^3,HO$.

(M. STENHOUSE.)

L'acide benzoïque, chauffé en présence du perchlorure de phosphore, se convertit en *chlorure de benzoyle*. (M. CAHOURS.)

Le perchlorure d'antimoine transforme l'acide benzoïque en *acide chlorobenzoïque* $C^{14}H^4ClO^3,HO$.

L'acide benzoïque, traité par l'acide sulfurique anhydre, se change en *acide sulfobenzoïque*, qui a pour formule $C^{14}H^4O^2,(SO^3)^2,HO$.

(M. MITSCHERLICH.)

L'acide azotique peut, en réagissant sur l'acide benzoïque, produire l'*acide nitrobenzoïque* $C^{14}H^4(AzO^4)O^3,HO$, et un autre acide, l'*acide binitrobenzoïque* $C^{14}H^3(AzO^4)^2O^3,HO$.

PRÉPARATION. — On prépare l'acide benzoïque hydraté par plusieurs procédés :

1° L'essence d'amandes amères, soumise à des influences oxydantes, ou exposée pendant longtemps à l'air, se transforme en acide benzoïque hydraté : $C^{14}H^6O^2+O^2=C^{14}H^5O^3,HO$.

2° Le chlorure de benzoïle, traité par la potasse, donne du benzoate de potasse dont on peut retirer l'acide benzoïque.

3° La résine du benjoin contient de l'acide benzoïque tout formé ; on peut en retirer cet acide par deux procédés différents. Dans le premier procédé, on introduit la résine dans une capsule que l'on recouvre d'un dôme de carton ; en chauffant la capsule avec précaution, l'acide benzoïque se volatilise et vient se déposer en beaux cristaux nacrés sur les parois du dôme.

Comme, dans cette distillation, on produit une certaine quantité d'huile empyreumatique qui colore les cristaux d'acide benzoïque, on fixe habituellement sur la capsule une feuille de papier non collé ; l'huile empyreumatique est retenue par le papier, tandis que les vapeurs d'acide benzoïque le traversent et donnent, par leur condensation sur le dôme, des cristaux parfaitement purs.

Ce procédé permet de retirer environ 4 pour 100 d'acide benzoïque de la résine de benjoin.

4° Pour extraire l'acide benzoïque du benjoin, on suit quelquefois un autre procédé, qui est fondé sur la solubilité du benzoate de chaux dans l'eau. On fait bouillir du benjoin pendant quelques heures avec un lait de chaux ; on filtre et l'on précipite la liqueur par l'acide chlorhydrique. L'acide benzoïque brut ainsi obtenu est purifié par la distillation ou par des cristallisations réitérées.

5° L'acide hippurique, que l'on trouve principalement dans l'urine des herbivores, se transforme facilement, sous l'influence des acides, en sucre de gélatine et en acide benzoïque :

$$\underbrace{C^{18}H^9AzO^6}_{\text{Acide hippurique.}} + 2HO = \underbrace{C^{14}H^5O^3,HO}_{\text{Acide benzoïque.}} + \underbrace{C^4H^6AzO^4}_{\text{Sucre de gélatine.}}.$$

L'acide benzoïque peut encore être préparé en faisant bouillir la dissolution d'acide hippurique avec de l'acide sulfurique et du bioxyde de manganèse.

ACIDE BENZOÏQUE AMORPHE, ACIDE BENZO-ÉRÉSIQUE.

Les résines de tolu et de benjoin, traitées par l'acide azotique bouillant, donnent un acide benzoïque amorphe, de couleur jaune, d'une saveur acide et amère, qui fond à 113° et qui bout à 256°. Cet acide est soluble dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Il forme avec les bases des sels moins solubles que les benzoates ordinaires. Lorsqu'on l'expose à une douce chaleur, sous l'influence de la radiation solaire, il se recouvre de cristaux blancs d'acide benzoïque ordinaire. Il donne le même acide quand on le soumet à la distillation. (M. E. Kopp.)

BENZOATES.

Les benzoates alcalins et celui de manganèse sont très-solubles dans l'eau et cristallisables. Le benzoate de chaux exige environ 20 fois son poids d'eau pour se dissoudre. Les benzoates de plomb, de baryte et de strontiane sont à peu près insolubles dans l'eau froide. Le benzoate d'ammoniaque est déliquescent; on l'emploie quelquefois, comme le succinate d'ammoniaque, pour précipiter les sels neutres de sesquioxyde de fer et doser ce métal. Lorsqu'on le chauffe, il entre en fusion, laisse dégager de l'eau, de l'ammoniaque, et une substance volatile, le *benzonitrile* $C^{14}H^5Az$, qui diffère du benzoate d'ammoniaque par 4 équivalents d'eau.

Les phénomènes que présente la distillation du benzoate de chaux ont été principalement étudiés par MM. Péligot, Mitscherlich et Chancel.

Quand on chauffe avec précaution le benzoate de chaux, il se transforme en carbonate de chaux et en *benzone* $C^{26}H^{10}O^2$.

On voit que la benzone se produit dans les mêmes circonstances que l'acétone, et que, semblable à cette dernière substance, elle diffère de l'acide qui lui a donné naissance, par 2 équivalents d'acide carbonique.

Lorsqu'on distille le benzoate de chaux sur un excès de chaux, on obtient la benzine et un hydrocarbure qui a beaucoup d'analogie avec la naphtaline, dont il présente la composition, mais dont il diffère cependant par quelques propriétés.

Le benzoate de cuivre, soumis à la distillation, donne un composé blanc et cristallisable qui a pour formule $C^{14}H^5O^2$, et que l'on nomme *oxyde benzoïque*. Ce corps cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, fusibles à 70°, d'une odeur agréable. Traité par la potasse, il dégage de l'hydrogène et donne du benzoate de potasse. Le chlore le transforme en un composé ayant pour formule : $C^{28}H^9ClO^4$.

(MM. Ettling et Stenhouse.)

Les formules des benzoates les mieux connus sont réunies dans le tableau suivant :

Benzoates de potasse	$KO,C^{14}H^5O^3,HO.$ / $KO,(C^{14}H^5O^3)^2.$
Benzoate d'ammoniaque	$AzH^3,HO,C^{14}H^5O^3.$
Benzoate de chaux	$CaO,C^{14}H^5O^3,4HO.$
Benzoate de cuivre	$CuO,C^{14}H^5O^3,HO.$
Benzoate de plomb	$PbO,C^{14}H^5O^3,HO.$
Benzoate d'argent	$AgO,C^{14}H^5O^3.$

ACTION DU CHLORE SUR LE BENZOATE DE POTASSE.

Lorsqu'on fait passer lentement un courant de chlore dans une solution de benzoate de potasse fortement alcaline, il se forme du chlorure de potassium, il se dégage de l'acide carbonique, et l'on obtient un nouvel acide chloré, l'*acide nicéique monochloré*, qui ne diffère de l'acide phénique que par la substitution de 1 équivalent de chlore à 1 équivalent d'hydrogène et la fixation de 2 équivalents d'oxygène.

L'acide nicéique monochloré a pour formule $C^{12}H^5ClO^4$. Il fond à 150° et bout à 215° ; sa densité est de 1,29. Il forme des cristaux prismatiques groupés en choux-fleurs. M. Saint-Èvre a obtenu l'*éther chloronicéique* et la *chlornicéamide*. L'acide chloronicéique, soumis à l'action de l'acide azotique fumant, donne naissance à deux produits :

1° A l'*acide chloronicéique nitrogéné* $C^{12}H^4(AzO^4)ClO^4$;

2° A un acide qui a pour formule $C^{10}H^4(AzO^4)ClO^4$.

Quand on distille le chloronicéate de baryte en présence d'un excès de baryte, il passe d'abord un liquide qui a pour formule $C^{10}H^5Cl$: c'est le *nicène monochloré*. En chauffant davantage, une décomposition secondaire se manifeste ; il passe à la distillation un corps qui se condense à l'état solide dans le col de la cornue et qui a pour formule $C^{20}H^{12}$. Cet hydrogène carboné a reçu le nom de *paranicène*.

Le nicène monochloré et le paranicène, traités par l'acide azotique fumant, sont transformés en *nicène nitromonochloré* et *paranicène nitré*. Ces deux corps, traités par le sulfhydrate d'ammoniaque, donnent la *chloronicine* et la *paranicine*. (M. Saint-Èvre.)

ÉTHER BENZOÏQUE. $C^{18}H^{10}O^4 = C^4H^5O,C^{14}H^5O^3.$

C^{18}	1350,00		72,00
H^{10}	125,00		6,66
O^4	400,00		21,34
	1875,00		100,00

Propriétés. — L'éther benzoïque est liquide, incolore, oléagineux, insoluble dans l'alcool et l'éther, d'une densité égale à 1,053 ; sa densité de vapeur est 5,407 ; il bout à 209°.

Cet éther, soumis à l'influence du chlore, donne de l'éther chlorhydrique et du chlorure de benzoyle.

PRÉPARATION. — On peut préparer l'éther benzoïque : 1° en distillant un mélange formé de 4 parties d'alcool, de 2 parties d'acide benzoïque et de 11 parties d'acide chlorhydrique concentré ; 2° en chauffant légèrement un mélange à volumes égaux de chlorure de benzoyle et d'alcool absolu ; il se forme de l'acide chlorhydrique et de l'éther benzoïque qu'on précipite en ajoutant de l'eau à la liqueur.

Il existe un *éther benzoïque de l'esprit de bois*, ou *benzoate de méthylène*, qui a pour formule $C^2H^3O,C^{14}H^5O^3$. Cet éther s'obtient, soit en distillant un benzoate avec du sulfate de méthylène C^2H^3O,SO^3, soit en chauffant un mélange formé de 2 parties d'acide benzoïque, 1 partie d'acide sulfurique et 1 partie d'esprit de bois.

Le benzoate de méthylène est oléagineux, d'une odeur qui rappelle celle des amandes amères ; il est plus lourd que l'eau ; il bout à 108°. Sa densité de vapeur est égale à 4,75.

L'*éther benzoïque de l'huile de pomme de terre*, ou *benzoate d'amylène* $C^{10}H^{11}O,C^{14}H^5O^3$, s'obtient en distillant 1 partie d'huile de pomme de terre et 2 parties d'acide sulfurique avec du benzoate de potasse. Cet éther est liquide et bout entre 252° et 254°.

BENZAMIDE. $C^{14}H^5O^2,AzH^2$.

C^{14}	1050,00		69,42
H^7	87,50		5,78
O^2	200,00		13,22
Az	175,00		11,58
	1512,50		100,00

La benzamide a été découverte par MM. Liebig et Wœhler.

PROPRIÉTÉS. — En admettant dans cette substance l'existence du composé AzH^2, qui paraît dans bien des cas se comporter comme un corps simple, et auquel on a donné le nom d'*amidogène*, la benzamide devient un amidure de benzoyle correspondant au chlorure.

On voit de plus que la benzamide ne diffère du benzoate d'ammoniaque $AzH^3,HO,C^{14}H^5O^3$ que par 2 équivalents d'eau, et qu'on peut, en conséquence, la considérer comme une véritable amide.

La benzamide cristallise en prismes droits rhomboïdaux, fusibles à 115°, volatils, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther ; elle est décomposée par les acides et les alcalis en acide benzoïque et en ammoniaque.

Le potassium, l'acide benzoïque anhydre et le chlorure de benzoyle transforment la benzamide en benzopitrile.

Le brôme donne avec la benzamide un composé qui a pour formule $C^{14}H^5O^2,AzH^2,Br^3$.

L'oxyde de mercure produit avec la benzamide une combinaison cristalline $C^{14}H^4HgO^2,AzH^2$, qui a été nommée *benzamide mercurique*.

(M. DESSAIGNES.)

PRÉPARATION. — On peut préparer la benzamide par différents procédés : on l'obtient ordinairement en traitant le chlorure de benzoyle par l'ammoniaque $C^{14}H^5O^2Cl+AzH^3=HCl+C^{14}H^5O^2,AzH^2$; elle prend aussi naissance par l'action de l'acide plombique sur l'acide hippurique.

ACIDE BENZAMIQUE. — ACIDE AMIDE BENZOÏQUE. $C^{14}H^6AzO^3,HO$.

C^{14}	1050,00		61,31
H^6	75,00		4,37
Az	175,00		10,21
O^3	300,00		17,51
HO	112,50		6,60
	1712,50		100,00

PROPRIÉTÉS. — L'acide benzamique présente l'aspect de mamelons blancs, qui sont inodores, fusibles, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

L'acide benzamique, préparé en dirigeant de l'hydrogène sulfuré dans une solution aqueuse et bouillante d'acide nitrobenzoïque, se sépare en masses dures et cristallines, ou encore, par un refroidissement lent, en beaux cristaux transparents; sa solution alcoolique le laisse déposer au contraire à l'état amorphe. (M. GERLAND.)

La dissolution aqueuse d'acide benzamique s'altère lentement au contact de l'air et dépose une substance résineuse de couleur brune. Le chlore y produit un précipité amorphe qui se dissout dans l'alcool avec une couleur violette.

L'acide sulfurique et l'acide azotique donnent avec l'acide benzamique des combinaisons cristallisables. Nous indiquons ici les formules de ces composés:

$C^{14}H^6AzO^3,SO^3,3HO$.
$C^{14}H^6AzO^3,AzO^5,2HO$.

(M. GERLAND.)

Les autres acides se combinent aussi avec l'acide benzamique.

Quand on traite l'acide benzamique par l'acide azotique bouillant, il se convertit en acide carbazotique.

L'acide azoteux transforme l'acide benzamique en *acide oxybenzoïque* $C^{14}H^6O^6$. (M. GERLAND.)

Une solution alcoolique d'acide benzamique, traitée par l'acide azoteux, laisse séparer une grande quantité d'une substance jaune, l'*acide diazobenzobenzamique*, qui a pour formule $C^{28}H^{11}Az^3O^6$. Cet acide est bibasique, insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther. Le *diazobenzamate de potasse* a pour formule $C^{28}H^9Az^3O^6$: sa dissolution aqueuse produit des précipités peu solubles dans les dissolutions de la plupart des sels alcalins terreux et métalliques proprement dits ; l'acide azotique concentré le transforme en *acide trinitroxybenzoïque ;* l'acide azoteux le change, en présence de l'eau, en *acide oxybenzoïque ;* par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide diazobenzamique, il se dégage du gaz azote et il se produit du chlorhydrate d'acide benzamique et de l'acide chlorobenzoïque ; par l'action des acides bromhydrique, iodhydrique, cyanhydrique et fluorhydrique, l'acide diazobenzobenzamique subit une décomposition du même ordre.

L'*éther diazobenzobenzamique*, $2(C^4H^5O),C^{28}H^9Az^3O^6$, s'obtient en traitant l'éther benzamique par l'acide azoteux : il cristallise en aiguilles de couleur jaune. (M. Griess.)

Lorsqu'on fait passer du gaz cyanogène dans une solution d'acide benzamique saturée à froid, la liqueur se colore bientôt en jaune avec production de chaleur, et, au bout de quelque temps, il se dépose un précipité jaune formé par une combinaison de l'acide avec le cyanogène : cette combinaison peut être purifiée par des traitements successifs au moyen de l'alcool bouillant.

La substance ainsi obtenue est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther, et forme avec les bases des combinaisons salines : elle est décomposée par l'acide chlorhydrique concentré et produit ainsi un corps blanc, d'une saveur dense, qui paraît être différent de l'acide benzamique. (MM. P. Griess et A. Leibius.)

Les *benzamates alcalins* sont solubles dans l'eau et l'alcool.

Le *benzamate d'argent* $AgO,C^{14}H^6AzO^3$ est blanc et amorphe au moment où il vient de se former, mais il se convertit peu à peu en une poudre cristalline.

Préparation. — L'acide benzamique se prépare en faisant bouillir une dissolution alcoolique de nitrobenzoate d'ammoniaque saturée d'hydrogène sulfuré. La liqueur verdit, se trouble et dépose du soufre. On la filtre, et après l'avoir évaporée jusqu'à consistance sirupeuse, on y verse de l'acide acétique, qui met en liberté l'acide benzamique.

(M. Zinin.)

L'acide benzamique peut être obtenu en faisant bouillir l'acide nitrobenzoïque avec du sulfhydrate d'ammoniaque. Après avoir filtré la liqueur et l'avoir évaporée, on y ajoute de l'acide chlorhydrique concentré. Il se dépose des cristaux mamelonnés formés par la combinaison de l'acide chlorhydrique avec l'acide benzamique.

(M. C. Voit.)

BENZAMATE DE SOUDE. $C^{14}H^4(AzH^2)O^3NaO$.

Ce sel s'obtient en décomposant le sel de baryte par le sulfate de soude, et en ajoutant de l'alcool absolu à la solution concentrée. Il cristallise en aiguilles déliées.

BENZAMATE DE BARYTE. $C^{14}H^4(AzH^2)O^3,BaO$.

Le benzamate de baryte peut être préparé en saturant le chlorhydrate d'acide benzamique par du carbonate de baryte et en évaporant au bain-marie la liqueur filtrée : le benzamate cristallise d'abord en prismes volumineux, un peu colorés.

BENZAMATE DE STRONTIANE. $C^{14}H^4(AzH^2)O^3,SrO + 2(HO)$.

Ce composé s'obtient sous forme de prismes incolores, très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et perdant leur eau de cristallisation à 100°.

BENZAMATE DE CHAUX $C^{14}H^4(AzH^2)O^3,CaO$.

Le benzamate de chaux cristallise en aiguilles déliées, rougissant à l'air.

BENZAMATE DE MAGNÉSIE. $C^{14}H^4(AzH^2)O^3,MgO + 7HO$.

Le benzamate de magnésie, qui se produit par double décomposition avec le sel de baryte et le sulfate de magnésie, cristallise en gros prismes transparents à six pans et à face terminale oblique. (M. C. Voit.)

SELS D'ACIDE BENZAMIQUE.

CHLORHYDRATE D'ACIDE BENZAMIQUE.

Ce composé s'obtient en faisant dissoudre de l'acide benzamique bien pur dans un excès d'acide chlorhydrique bouillant, auquel on ajoute de l'alcool, puis en abandonnant la dissolution à un refroidissement gradué. Le composé chlorhydrique, fort peu soluble dans une liqueur très-acide, se dépose lentement, à mesure que la liqueur se refroidit, sous la forme de fines aiguilles qui, séchées sur du papier buvard, présentent un éclat satiné.

A l'état de pureté, le chlorhydrate d'acide benzamique se présente sous la forme de prismes déliés, incolores, peu solubles dans l'eau chargée d'acide chlorhydrique, mais assez solubles dans l'eau pure, ainsi que dans l'alcool. L'éther, ajouté à la dissolution alcoolique, n'en préci-

pite rien; le chlorhydrate d'acide benzamique fond à une douce chaleur. Le bichlorure de platine forme, avec le chlorhydrate d'acide benzamique, une combinaison que l'alcool dissout assez bien, et qui cristallise avec facilité par l'évaporation de la liqueur. Le sublimé corrosif donne également une combinaison cristallisée. (M. CAHOURS.)

BROMHYDRATE D'ACIDE BENZAMIQUE.

L'acide bromhydrique forme avec l'acide benzamique une combinaison qui cristallise en fines aiguilles présentant la ressemblance la plus parfaite avec le chlorhydrate.

Le bromhydrate d'acide benzamique est peu soluble dans l'eau chargée d'acide bromhydrique ; mais il se dissout facilement dans l'eau pure ainsi que dans l'alcool.

CHLOROPLATINATE D'ACIDE BENZAMIQUE.

Le chloroplatinate d'acide benzamique s'obtient en versant un léger excès de bichlorure de platine sur un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide benzamique : le tout se dissout avec facilité sous l'influence de la chaleur, surtout si l'on ajoute de l'alcool au mélange. Par une évaporation lente, il se dépose de belles aiguilles de chlorhydrate d'acide benzamique.

Ce composé se présente, tantôt sous la forme de belles aiguilles d'un jaune d'or à éclat soyeux, tantôt sous la forme de petites masses hémisphériques, brunâtres, formées de fines aiguilles partant d'un centre commun.

L'acide anthranilique, isomère de l'acide benzamique, donne avec les acides de beaux sels bien cristallisés.

ÉTHER BENZAMIQUE. — BENZAMATE ÉTHYLIQUE.

L'éther nitrobenzoïque, ou nitrobenzoate éthylique, étant réduit par le sulfhydrate d'ammoniaque, fournit un liquide rougeâtre qui n'est autre que le benzamate éthylique. Pour le débarrasser de l'éther nitrobenzoïque qui pourrait échapper à la réaction, on le fait bouillir avec de l'acide chlorhydrique qui le dissout facilement, et n'exerce aucune action sur ce dernier produit. En ajoutant à la liqueur acide un excès d'ammoniaque, l'éther benzamique se précipite. On le lave alors à grande eau, puis on le dessèche sous le récipient de la machine pneumatique, à côté d'un vase renfermant de l'acide sulfurique concentré. Ce produit, que les lessives alcalines refusent de dissoudre et qui jouit de propriétés basiques très-manifestes, s'unit facilement aux acides avec lesquels il forme des combinaisons définies qui, pour la plupart, cristallisent très-bien. Quelques-uns de ces sels sont déliquescents.

Ce produit, à peine soluble dans l'eau, se dissout en forte proportion dans l'alcool et dans l'éther, dont il se sépare par l'évaporation sous la forme d'une huile limpide.

Une dissolution concentrée de potasse caustique ne l'attaque pas à froid ; à la température de l'ébullition, la décomposition est complète : il se régénère de l'alcool et l'on obtient un benzamate alcalin.

L'éther benzamique, mis en contact avec une dissolution aqueuse d'ammoniaque, disparaît graduellement et finit par se transformer en *amide benzamique* ou *phénylurée*. (M. CAHOURS.)

CHLORHYDRATE BENZAMÉTHYLIQUE.

Le benzamate éthylique s'unit immédiatement à l'acide chlorhydrique, dans lequel il se dissout en quantités considérables. La dissolution, étant placée sous une cloche à côté de fragments de chaux vive, laisse déposer, par une évaporation lente, la combinaison sous forme de gros cristaux.

La masse cristalline, étant desséchée par expression dans du papier buvard, est reprise par l'alcool concentré et bouillant, puis filtrée. La liqueur claire, étant enfin soumise à l'évaporation, laisse déposer de beaux prismes à peine colorés, qui contiennent le chlorhydrate benzaméthylique à l'état de pureté.

L'éther dissout le chlorhydrate benzaméthylique moins facilement que l'alcool.

Par la distillation, le chlorhydrate benzaméthylique se décompose en partie.

CHLOROPLATINATE BENZAMÉTHYLIQUE.

Lorsqu'on mêle des dissolutions concentrées de bichlorure de platine et de chlorhydrate benzaméthylique, il se dépose bientôt un précipité cristallin. Ce dernier, repris par l'alcool bouillant, s'y dissout et s'en sépare par l'évaporation sous la forme d'aiguilles prismatiques, de couleur orangée, qui peuvent acquérir un assez grand volume lorsque l'évaporation de la dissolution s'est faite avec beaucoup de lenteur.

AZOTATE BENZAMÉTHYLIQUE.

L'éther benzamique se dissout avec la plus grande facilité dans l'acide azotique de concentration moyenne. La dissolution, abandonnée sous une cloche au-dessus de la chaux vive, laisse déposer au bout de quelques jours des cristaux fibreux, de couleur brunâtre, qui se dissolvent en toute proportion dans l'alcool et dans l'eau. L'éther les dissout aussi facilement.

Pour purifier ces cristaux, on les comprime entre des doubles de

papier buvard; on les dissout dans la moindre quantité d'eau possible, puis on abandonne la dissolution sous le récipient de la machine pneumatique.

L'azotate benzaméthylique, ainsi purifié, se présente sous la forme de prismes très-minces qui s'accolent les uns aux autres. Ce produit, chauffé légèrement, entre en fusion; une température plus élevée le décompose.

BENZAMATE MÉTHYLIQUE.

Le nitrobenzoate de méthylène donne, par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque, du benzamate méthylique dont les propriétés sont entièrement comparables à celles du benzamate éthylique.

Le benzamate méthylique est une huile de couleur brunâtre qui, par la purification, devient incolore. Cette substance forme avec les acides des composés définis qui se comportent, avec les réactifs, de la même manière que ceux qui proviennent de son homologue. De même que ces derniers, les sels qu'il forme sont très-solubles, quelques-uns même sont déliquescents. (M. Cahours.)

ACIDE ACÉTOBENZAMIQUE. — ACIDE ACÉTOXYBENZAMIQUE. $C^{18}H^9AzO^6$.

L'acide acétobenzamique est un isomère de l'acide hippurique.

On obtient l'acide acétobenzamique :

1° En chauffant en vases clos, à 140°, l'acide acétique et l'acide benzamique :

$$\underbrace{C^{14}H^7AzO^4}_{\text{Acide benzamique.}} + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} = \underbrace{C^{18}H^9AzO^6}_{\text{Acide acétobenzamique.}} + 2HO.$$

2° En faisant réagir le chlorure d'acétyle sur le benzamate de zinc :

$$\underbrace{C^{14}H^6AzO^3,ZnO}_{\text{Benzamate de zinc.}} + \underbrace{C^4H^3O^2,Cl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = \underbrace{C^{18}H^9AzO^6}_{\text{Acide acétobenzamique.}} + 2HO.$$

3° En faisant réagir l'acide acétique sur le benzamate de zinc.

La première méthode est celle qui réussit le mieux : on dissout le produit de la réaction dans un alcali et l'on précipite par l'acide chlorhydrique. On traite par le noir animal et l'on fait cristalliser.

L'acide acétobenzamique se présente sous la forme d'une poudre blanche formée par des cristaux microscopiques; il est presque insoluble dans l'eau froide et dans l'éther, un peu soluble dans l'eau bouillante, assez soluble dans l'alcool bouillant, qui le dépose presque complétement par le refroidissement. Il fond vers 220° et se sublime en partie sans décomposition. Il résiste à l'action de l'eau bouillante et des

acides étendus; mais, par l'action d'une température de 140°, en présence de l'acide sulfurique étendu, il se dédouble en acide benzamique et en acide acétique.

L'acide chlorhydrique, dissous dans l'alcool, décompose l'acide acétobenzamique : on obtient de l'éther acétique et de l'éther benzamique; il se forme cependant aussi une petite quantité d'acide benzamique.

Les *acétobenzamates de baryte et de chaux* sont solubles dans l'eau et cristallisent.

Les *acétobenzamates de potasse et de soude* sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, mais insolubles dans l'éther; ils cristallisent difficilement.

L'*éther acétobenzamique* se produit en chauffant l'acide acétobenzamique avec l'alcool seul à 150° dans un tube scellé. (M. FOSTER.)

ACIDE DIAMIDOBENZOÏQUE.

L'acide diamidobenzoïque est le résultat de la transformation que subit l'acide dinitrobenzoïque lorsqu'on fait passer pendant longtemps un courant de gaz sulfhydrique à travers la dissolution ammoniacale chaude de l'acide nitrogéné. La liqueur, séparée du soufre, est évaporée au bain-marie, sursaturée par l'acide chlorhydrique et filtrée chaude. Au bout de quelque temps, elle laisse déposer des cristaux jaunes de chlorhydrate d'acide diamidobenzoïque.

L'acide diamidobenzoïque lui-même peut être obtenu en faisant digérer le sulfate diamidobenzoïque avec du carbonate de baryte, et en évaporant la solution filtrée, d'abord au bain-marie, et puis dans le vide sec. L'acide diamidobenzoïque ainsi obtenu forme de petits cristaux prismatiques, verdâtres, qui se dissolvent facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther. Ils fondent et noircissent vers 195°. Leurs solutions sont neutres et n'ont aucune saveur.

L'acide diamidobenzoïque n'est réellement pas un acide. Loin de se combiner avec les bases, il forme avec les acides des composés bien définis et cristallisables.

CHLORHYDRATE DIAMIDOBENZOÏQUE. $C^{14}H^4(AzH^2)^2O^4,2HCl$.

Cette combinaison se forme dans la préparation de l'acide diamidobenzoïque. On la purifie en la dissolvant dans une petite quantité d'eau froide, et en ajoutant de l'acide chlorhydrique concentré à la dissolution. Il s'en sépare immédiatement des aiguilles blanches ou un précipité floconneux qui se transforme en aiguilles. On peut, s'il est nécessaire, répéter cette opération. Le chlorhydrate d'acide diamidobenzoïque se dissout facilement dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. La solution aqueuse, exposée au contact de l'air, se décompose en déposant des flocons noirs. Lorsqu'on la mélange avec du chlorure de platine et qu'on

met la solution au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, il s'en dépose des croûtes colorées en brun qui paraissent renfermer $C^{14}H^4(AzH^2)^2O^4,2HCl,PtCl^2$.

SULFATE DIAMIDOBENZOÏQUE. $C^{14}H^4(AzH^2)^2O^4,2(SO^3,HO)$.

La combinaison chlorhydrique, traitée par l'acide sulfurique étendu, laisse déposer, par la concentration, des tables et des lames colorées en noir, qui ont pu être obtenues presque incolores par une nouvelle cristallisation dans l'alcool. Ces cristaux se dissolvent facilement dans l'eau, et un peu plus difficilement dans l'alcool. Ces solutions, d'un jaune brun par transmission et vertes par réflexion, se décomposent facilement.

AZOTATE DIAMIDOBENZOÏQUE.

Ce composé s'obtient par l'action réciproque de la combinaison sulfurique et de l'azotate de baryte : elle se sépare sous forme de cristaux d'une couleur foncée.

ACÉTATE DIAMIDOBENZOÏQUE.

L'acétate diamidobenzoïque peut être préparé en précipitant la combinaison sulfurique par l'acétate de baryte. La dissolution se décompose par l'évaporation en laissant séparer une poudre brune ; mais, par une évaporation ultérieure, la liqueur laisse cristalliser des prismes colorés en brun.

OXALATE DIAMIDOBENZOÏQUE.

L'oxalate diamidobenzoïque forme des aiguilles brunes qui se produisent par l'évaporation de la combinaison chlorhydrique avec de l'acide oxalique. (M. C. VOIT.)

BENZONITRILE. $C^{14}H^5Az$.

C^{14}	1050,00		81,55
H^5	62,50		4,85
Az	175,00		13,60
	1287,50		100,00

Ce composé est soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il bout à 191°. Sa densité de vapeur est 3,61. La formule $C^{14}H^5Az$ représente 4 volumes de vapeur de benzonitrile. Les acides et les alcalis

hydratés transforment le benzonitrile en benzoate d'ammoniaque en fixant 4 équivalents d'eau :

$$C^{14}H^5Az + 4HO = AzH^3,HO,C^{14}H^5O^3.$$

Le benzonitrile, mis en contact avec l'hydrogène sulfuré, en absorbe 2 équivalents et forme un composé nouveau, la *benzamide sulfurée* $C^{14}H^5Az,2HS$, qui cristallise en longues aiguilles d'un jaune de soufre présentant un aspect satiné. (M. Cahours.)

Le benzonitrile s'obtient ordinairement :

1° Par la distillation du benzoate d'ammoniaque seul ou en présence de la baryte.

2° Par l'action de l'acide phosphorique anhydre sur le benzoate d'ammoniaque ou sur la benzamide.

3° Par l'action du perchlorure de phosphore sur la benzamide.

Le benzonitrile, traité par un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique fumant, donne du *nitrobenzonitrile* $C^{14}H^4(AzO^4)Az$, substance solide et se déposant en belles aiguilles blanches.

Ce composé nitré est aisément attaqué par le sulfhydrate d'ammoniaque : il se précipite du soufre, et, lorsqu'on évapore le liquide, il se sépare une huile jaunâtre qui se solidifie peu à peu, quoique imparfaitement. Cette substance possède les propriétés d'une base faible. Sa purification présente un peu de difficulté.

Lorsque cette base oléagineuse est abandonnée au contact du sulfhydrate d'ammoniaque, elle se modifie graduellement, et se transforme en un composé cristallin, soluble dans l'alcool et dans l'éther, mais peu soluble dans l'eau. Ce composé, qui est une base organique bien définie, cristallise en aiguilles blanches et brillantes ; il donne avec l'acide chlorhydrique un sel cristallin qui forme un précipité jaune orange avec le chlorure de platine.

Cette nouvelle base sulfurée possède la même composition que le sulfocarbonylphényldiamide qui prend naissance par l'action de l'ammoniaque sur le sulfocyanide de phényle. (M. A. W. Hofmann.)

BENZIMIDE. $C^{28}H^{11},AzO^4$.

Cette substance, découverte par M. Laurent, est au benzoate acide d'ammoniaque ce que le benzonitrile est au benzoate neutre d'ammoniaque. On la rencontre dans l'essence d'amandes amères brute.

La benzimide est blanche, pulvérulente, fusible, peu soluble dans l'alcool et l'éther.

L'acide sulfurique la dissout en la colorant en bleu.

Lorsqu'on la traite par l'acide chlorhydrique, elle donne du chlorhydrate d'ammoniaque et de l'essence d'amandes amères.

BENZANILIDE. $C^{26}H^{11}AzO^2$.

La benzanilide s'obtient en dissolvant à chaud l'acide benzoïque

anhydre dans l'anilide, ou bien encore en faisant passer du chlorure de benzoyle sur l'aniline.

La benzanilide se sépare en lames nacrées par l'évaporation spontanée de sa dissolution alcoolique. Elle fond avec l'aide de la chaleur, et donne, avec l'aide de l'ébullition, un produit distillé qui s'épaissit en une masse cristalline.

Cette substance se décompose lorsqu'on la distille à une température trop élevée, et donne un liquide huileux qui ne se solidifie plus par le refroidissement. Elle n'est pas attaquée par les acides ni par les alcalis étendus à la température de l'ébullition.

Fondue avec l'hydrate de potasse, elle produit du benzoate de potasse et de l'aniline.

La benzanilide est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool.

(Ch. Gerhardt.)

Cette matière n'est pas attaquée à froid par le perchlorure de phosphore ; mais si l'on chauffe légèrement, une vive réaction se manifeste ; il se dégage de l'acide chlorhydrique et il distille du chloroxyde de phosphore. Il faut, dans cette réaction, employer 13 parties de perchlorure de phosphore pour 12 parties de benzanilide. Le perchlorure de phosphore peut être facilement séparé en chauffant avec un petit fragment de phosphore la matière qui s'est fluidifiée ; en effet, le protochlorure de phosphore distille avec facilité.

On obtient de cette manière une masse visqueuse qui constitue le *chlorure de benzanilidyle*. La chaleur le décompose en divers produits au nombre desquels se trouve le benzonitrile ; il communique à la flamme une coloration verte. Il répand des fumées à l'air. Mêlé à l'eau, il s'échauffe fortement en se décomposant ; il se sépare une matière cristalline, insoluble dans l'eau, qui se dissout dans l'alcool et s'en sépare sous la forme de belles lames qui possèdent le même point de fusion que la benzanilide.

Délayé dans l'alcool ordinaire, il s'échauffe au point de bouillir et se prend en une masse cristalline de benzanilide. L'éther sec n'est pas attaqué par le chlorure ; il le dissout facilement.

La chaleur décompose le chlorure de benzanilidyle. Si l'on plonge, en effet, un thermomètre dans la masse, on peut s'assurer qu'il ne reste pas stationnaire pendant la durée de la distillation. Il se condense dans le récipient du benzonitrile, ainsi qu'une huile, fumant à l'air, réfractant fortement la lumière, qui paraît être du chlorure de phényle.

Le chlorure de benzanilidyle, mis en contact avec l'aniline, se concrète en fournissant un produit cristallin.

Pour obtenir ce produit, on chauffe le chlorure de benzanilidyle avec un excès d'aniline : il se dégage de l'acide chlorhydrique et la masse se solidifie bientôt complétement. Si l'on emploie un excès de chlorure, l'odeur de l'hydrate de phényle se manifeste lorsqu'on reprend la masse épaisse par la potasse bouillante. La solution potassique précipite abon-

damment par l'acide chlorhydrique. Le précipité, redissous dans l'eau bouillante, s'en sépare, par un refroidissement lent, sous la forme de longues aiguilles blanches, dont la solution colore en violet foncé les sels de peroxyde de fer : les cristaux présentent en outre le point de fusion de l'acide salicylique. (Ch. Gerhardt.)

AZOTURE DE BENZANILIDYLE ET D'HYDROGÈNE.

Le carbonate d'ammoniaque attaque vivement le chlorure de benzanilidyle. Le produit solide, étant lavé à l'eau et repris par l'alcool bouillant, se sépare, par le refroidissement de cette solution, sous la forme de mamelons rayonnés qui présentent une coloration jaune brunâtre. Les cristaux qui constituent l'amide de benzanilidyle s'attaquent difficilement par la potasse. (Ch. Gerhardt.)

BENZONE. $C^{26}H^{10}O^2$.

C^{26}	1950,00		85,71
H^{10}	125,00		5,49
O^2	200,00		8,80
	2275,00		100,00

La benzone est solide, insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et très-soluble dans l'éther; elle cristallise en gros prismes transparents de 2 à 3 centimètres de longueur et d'une teinte légèrement ambrée. Elle fond à 46° en une huile épaisse qui se solidifie par l'agitation ; elle entre en ébullition à 315°, et distille complétement et sans altération à cette température. Sa vapeur brûle avec une flamme éclairante et possède une odeur éthérée agréable. A chaud, l'acide azotique fumant attaque la benzone et la transforme en un corps huileux épais, restant longtemps liquide, soluble dans l'éther et se déposant de sa solution éthérée sous la forme d'une poudre cristalline, légèrement jaunâtre. Ce corps est la *benzone binitrée* $C^{26}H^8(AzO^4)^2O^2$. Traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque, la benzone binitrée donne un alcaloïde, la *flavène*, qui a pour formule $C^{26}H^{12}Az^2O^2$.

Sous l'influence de la chaux potassée, la benzone donne, à une température voisine de 260°, du benzoate de potasse et de la benzine, sans dégager de l'hydrogène.

On obtient la benzone en distillant le benzoate de chaux.

(MM. Péligot, Mitscherlich et Chancel.)

ACIDE CHLOROBENZOÏQUE. $C^{14}H^4ClO^3,HO$.

L'acide chlorobenzoïque cristallise en aiguilles brillantes, qui sont fusibles vers 125°, volatiles sans décomposition et très-solubles dans l'eau chaude.

La plupart des *chlorobenzoates* se dissolvent dans l'eau.

Le *sel* de baryte $BaO,C^{14}H^4ClO^3$ forme des cristaux radiés ou de petits mamelons d'un blanc éclatant.

Le *chlorobenzoate d'argent* a pour formule $AgO,C^{14}H^4ClO^3$.

On produit l'acide chlorobenzoïque :

1° En traitant l'acide benzoïque par le perchlorure d'antimoine.

2° En décomposant le chlorure de chlorobenzoyle par l'eau bouillante :

$$\underbrace{C^{14}H^4Cl^2O^2}_{\text{Chlorure de chlorobenzoyle.}} + 2HO = \underbrace{C^{14}H^4ClO^3,HO}_{\text{Acide chlorobenzoïque.}} + HCl.$$

ACIDE BROMOBENZOÏQUE. $C^{14}H^4BrO^3,HO$.

Le brôme, en agissant sur le benzoate d'argent, donne naissance à un acide bromé, l'*acide bromobenzoïque* $C^{14}H^4BrO^3,HO$, dans lequel 1 équivalent d'hydrogène de l'acide benzoïque est remplacé par 1 équivalent de brôme.

L'acide bromobenzoïque est cristallin, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, l'éther et l'esprit de bois. Il fond à 100° et se sublime vers 250°. Sa vapeur est combustible et brûle avec une flamme éclairante, bordée de vert.

La dissolution d'acide bromobenzoïque ne précipite pas l'azotate d'argent.

Les *bromobenzoates* alcalins et alcalino-terreux sont solubles dans l'eau et cristallisables. Les *bromobenzoates de plomb, de cuivre* et *de protoxyde de mercure* sont très-peu solubles.

Pour obtenir l'acide bromobenzoïque, on place dans un flacon à large ouverture du benzoate d'argent desséché, et au-dessus de ce sel un petit tube de verre contenant du brôme. Après avoir bouché le flacon, on l'abandonne à lui-même ; le benzoate d'argent absorbe les vapeurs de brôme, il se produit du bromure d'argent et de l'acide bromobenzoïque. En traitant ce mélange par l'éther, on dissout l'acide bromobenzoïque, qui se dépose à l'état cristallin par l'évaporation de la liqueur.

(M. PÉLIGOT.)

ACIDE IODOBENZOÏQUE.

L'acide iodobenzoïque, qui est un des produits de l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide diazobenzobenzamique, cristallise en aiguilles ; il est peu soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool ; il peut être sublimé sans se décomposer ; l'acide azotique fumant le transforme en *acide nitroiodobenzoïque*.

L'*iodobenzoate d'argent* est blanc, insoluble dans l'eau et dans l'alcool.

(M. GRIESS.)

ACIDE NITROBENZOÏQUE. $C^{14}H^4(AzO^4)O^3,HO$.

L'acide nitrobenzoïque a été découvert par M. G. J. Mulder. On l'obtient en traitant l'acide benzoïque par l'acide azotique fumant.

L'acide nitrobenzoïque se forme aussi lorsqu'on laisse tomber goutte à goutte du chlorure de benzoyle dans un mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique. (M. C. Voit.)

L'acide nitrobenzoïque s'obtient facilement en broyant une partie d'acide benzoïque avec 2 parties de nitre et en ajoutant à ce mélange une partie d'acide sulfurique : il faut avoir soin de remuer continuellement pendant que l'on ajoute l'acide. On sépare l'acide nitrobenzoïque formé du bisulfate de potasse, en le faisant cristalliser dans l'eau. (M. Gerland.)

L'acide nitrobenzoïque est cristallisable, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante. Il fond à 127° et se sublime ensuite en longues aiguilles blanches. Sa vapeur est piquante et provoque la toux.

Traité par le perchlorure de phosphore à chaud, l'acide nitrobenzoïque donne du *chlorure de benzoyle nitré*. (M. Cahours.)

En faisant agir le sulfhydrate d'ammoniaque sur l'acide nitrobenzoïque, on obtient un acide particulier, l'*acide benzamique* $C^{14}H^6AzO^3,HO$. (M. Zinin.)

Les *nitrobenzoates* sont généralement solubles dans l'eau, dans l'alcool et cristallisables. Ils font explosion lorsqu'on les chauffe, et donnent de la nitrobenzine quand on les soumet à l'action d'une chaleur modérée.

Nous indiquons ici les formules des principaux nitrobenzoates.

Nitrobenzoate de baryte.....	$BaO,C^{14}H^4(AzO^4)O^3,4HO$.
Nitrobenzoate de strontiane....	$StO,C^{14}H^4(AzO^4)O^3,2HO$.
Nitrobenzoate de chaux.....	$CaO,C^{14}H^4(AzO^4)O^3,2HO$.
Nitrobenzoate de manganèse...	$MnO,C^{14}H^4(AzO^4)O^3,4HO$.
Nitrobenzoate de zinc.....	$ZnO,C^{14}H^4(AzO^4)O^3,5HO$.
Nitrobenzoate de plomb.....	$PbO,C^{14}H^4(AzO^4)O^3$.
Nitrobenzoate de cuivre.....	$CuO,C^{14}H^4(AzO^4)O^3,HO$.
Nitrobenzoate d'argent.....	$AgO,C^{14}H^4(AzO^4)O^3$.

L'éther nitrobenzoïque $C^4H^5O,C^{14}H^4(AzO^4)O^3$, est solide, incolore; il cristallise en prismes rhomboïdaux droits. Il fond à 47° et bout à 296°. (M. E. Kopp.)

NITROBENZAMIDE. $C^{14}H^6O^6Az^2$.

Cette substance, découverte par M. Field, en décomposant par la chaleur le nitrobenzoate d'ammoniaque, peut être obtenue plus facilement avec l'éther nitrobenzoïque et l'ammoniaque.

$$\underbrace{C^4H^5O,C^{14}H^4(AzO^4)O^3}_{\text{Éther nitrobenzoïque.}} + AzH^3 = C^4H^6O^2 + \underbrace{C^{14}H^6O^6Az^2}_{\text{Nitrobenzamide.}}$$

On la produit aussi en traitant le chlorure de benzoyle nitré par l'ammoniaque. (M. CAHOURS.)

La nitrobenzamide est insoluble à froid; elle cristallise par le refroidissement de sa solution bouillante en belles aiguilles jaunes.

La nitrobenzamide, dissoute dans l'eau et traitée par le sulfhydrate d'ammoniaque, donne un dépôt de soufre et de la *carbanilamide* ou *urée anilamique*, qui est représentée par du carbonate double d'aniline et d'ammoniaque, moins 4 équivalents d'eau. Ce passage remarquable d'un corps de la série benzoïque à la série anilique a été signalé par M. Chancel.

La carbanilamide cristallise en beaux prismes aplatis, incolores, d'une saveur nitrée, fusibles à 72°, solubles dans l'eau sans altération. Les alcalis hydratés en séparent successivement de l'ammoniaque et de l'aniline.

La carbanilamide se dissout dans les acides et présente tous les caractères d'une véritable base. Elle paraît identique avec la *flavine*. (M. CHANCEL.)

Lorsqu'on traite la carbanilamide par la chaux potassée, elle se décompose d'abord en *carbanilate de potasse* et en ammoniaque. Si l'on continue l'action, le carbanilate de potasse forme du carbonate de potasse et de l'aniline.

Le carbanilate de potasse, traité par l'acide acétique, donne des cristaux orangés d'*acide carbanilique* pur. Cet acide est isomère avec l'acide benzamique de M. Zinin et avec l'acide anthranilique de M. Fritzsche.

La carbanilamide appartient à une classe de corps de même ordre que les amides, les *anilamides* : M. Hofmann a découvert l'*oxanilamide* parmi les produits de la réaction de l'acide chlorhydrique sur la cyaniline.

La nitrobenzamide, chauffée en présence d'une dissolution étendue de potasse, perd de l'ammoniaque et se change en nitrobenzoate de potasse.

ACIDE BINITROBENZOÏQUE. $C^{14}H^{3}(AzO^{4})^{2}O^{3},HO$.

Cet acide a été obtenu par M. Cahours en traitant l'acide benzoïque par 15 ou 20 fois son poids d'un mélange à parties égales d'acide sulfurique de Nordhausen et d'acide azotique fumant.

L'acide binitrobenzoïque cristallise en lames miroitantes ou en prismes raccourcis très-brillants, suivant la concentration de la liqueur et la rapidité du refroidissement. Cet acide fond à une température peu élevée; chauffé doucement, il se sublime sans éprouver d'altération. L'eau n'en dissout que des traces à froid; elle en dissout une plus grande quantité à la température de l'ébullition. L'alcool et l'éther dissolvent surtout à chaud l'acide binitrobenzoïque.

M. Cahours a produit l'*éther binitrobenzoïque* $C^{4}H^{5}O,C^{14}H^{3}(AzO^{4})^{2}O^{3}$ en dissolvant jusqu'à saturation l'acide binitrobenzoïque dans de l'alcool concentré et bouillant.

L'acide binitrobenzoïque peut être éthérifié facilement en le chauffant

avec de l'alcool et de l'acide sulfurique : l'eau précipite de la liqueur acide, l'*éther binitrobenzoïque*, sous forme de gouttes oléagineuses qui se solidifient par le refroidissement. L'éther se dépose du sein de l'alcool bouillant en longues aiguilles soyeuses. L'ammoniaque le transforme en *binitrobenzamide* $C^{14}H^{5}(AzO^{4})^{2}O^{2}$. Cette substance, fusible à 183°, est peu soluble dans l'eau froide et un peu plus soluble dans l'eau bouillante. La solution est neutre et possède une saveur amère. La solution ammoniacale ne précipite pas l'azotate d'argent. (M. C. Voit.)

Cet éther cristallise en aiguilles déliées et très-brillantes, à peine colorées en jaune.

L'acide binitrobenzoïque forme avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des sels solubles et cristallisables qui s'obtiennent directement en saturant l'acide par ces bases.

ACIDE SULFOBENZOÏQUE. $C^{14}H^{4}O^{3},S^{2}O^{5},2HO$.

Cet acide est cristallisable, déliquescent et d'une saveur astringente. On le prépare en faisant arriver des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans un petit ballon qui contient de l'acide benzoïque desséché.

L'acide sulfobenzoïque ainsi obtenu renferme toujours une certaine quantité d'acide benzoïque qu'on sépare en traitant le mélange par de l'eau froide et en filtrant la liqueur. La dissolution est alors saturée par du carbonate de baryte, soumise à l'évaporation et additionnée d'acide chlorhydrique. Elle dépose, par le refroidissement, des cristaux brillants de sulfobenzoate acide de baryte. Ce sel, décomposé par une proportion convenable d'acide sulfurique, donne de l'acide sulfobenzoïque pur.

Lorsqu'on distille l'acide sulfobenzoïque avec deux fois son poids de perchlorure de phosphore, il se forme du chloroxyde de phosphore et du *chlorure de sulfobenzoyle*.

Le chlorure de sulfobenzoyle n'est pas volatil sans décomposition et reste dans la cornue. Le chloroxyde, bouillant à 110°, est séparé par distillation : un lavage à l'eau en enlève les dernières portions.

Le chlorure de sulfobenzoyle, chauffé avec de l'eau à 100°, forme de l'acide chlorhydrique et régénère de l'acide sulfobenzoïque. Avec l'alcool absolu, il forme de l'éther sulfobenzoïque. Traité par l'ammoniaque aqueuse, il forme du sel ammoniac et de la sulfobenzamide. Cette amide, qui est insoluble dans l'eau, se dissout dans l'alcool absolu bouillant, et se dépose par le refroidissement sous la forme de petits cristaux brillants. Elle peut se combiner avec 2 équivalents d'eau de cristallisation qu'elle perd à 100°.

Le chlorure de sulfobenzoyle, traité par une solution alcoolique d'ammoniaque, forme de l'*éthylsulfobenzoate d'ammoniaque*. Ce sel cristallise en magnifiques tables quadrangulaires, très-solubles dans l'alcool et dans l'eau, insolubles dans l'éther, fusibles à 155°. Chauffé pendant quelques

heures avec de la potasse, il se dédouble en acide sulfobenzoïque, en alcool et en ammoniaque. Au delà de 300°, il se décompose en donnant de l'eau, du benzonitrile, de l'acide benzoïque, du gaz sulfureux et un charbon boursouflé.

L'*acide éthylsulfobenzoïque*, qui peut être isolé du sel précédent en précipitant l'ammoniaque par le bichlorure de platine et en faisant passer à travers la solution un courant de gaz sulfhydrique, a été obtenu sous la forme d'un liquide sirupeux, jaunâtre. Les sels qu'il forme sont très-solubles dans l'eau.

Lorsqu'on fait réagir l'aniline sur le chlorure de sulfobenzoyle, il se forme du chlorhydrate d'aniline et de la *sulfobenzanilide*. Cette anilide forme de petits cristaux fusibles, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Lorsqu'on chauffe le chlorure de sulfobenzoyle au delà de 300°, il se décompose, et il passe à la distillation du *chlorure de chlorobenzoyle*.

Ce dernier composé se dédouble par l'action de l'eau bouillante en acide chlorhydrique et en *acide chlorobenzoïque* $C^{14}H^5ClO^4$.

L'acide chlorobenzoïque se dissout lentement dans l'acide azotique fumant. Si, au bout de quelques heures, on précipite la solution par l'eau, on obtient immédiatement un précipité d'*acide nitrochlorobenzoïque*; la liqueur, abandonnée à elle-même pendant quelques jours, laisse déposer le même acide sous la forme de grandes tables incolores. Ces cristaux fondent à 110°. Ils se dissolvent facilement dans l'alcool et dans l'éther.

Le chlorure de chlorobenzoyle peut être obtenu facilement en distillant l'acide sulfobenzoïque avec 2 équivalents de perchlorure de phosphore tant qu'il passe un liquide dans le récipient. En rectifiant convenablement le produit de la réaction, on obtient un liquide jaunâtre, bouillant vers 285°. Ce liquide est le chlorure de chlorobenzoyle. L'eau bouillante le décompose au bout de quelques heures en acide chlorhydrique et en acide chlorobenzoïque. Il se dissout dans l'ammoniaque avec dégagement d'ammoniaque et formation de cristaux jaunes de *chlorobenzamide*. Cette substance, fusible à 122°, se dissout facilement dans l'alcool et dans l'eau bouillante.

Le chlorure de chlorobenzoyle se forme aussi par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide chlorobenzoïque. Le liquide ainsi obtenu bout à 225°. (MM. Limpricht et V. Uslar.)

Les *sulfobenzoates* ont pour formule générale $(MO)^2;C^{14}H^4O^3,S^2O^5$; la plupart d'entre eux sont cristallisables. Lorsqu'on les calcine en présence de la potasse, ils laissent un résidu contenant du sulfite et du sulfate de potasse. (M. Mitscherlich.)

ACIDE OXYBENZOÏQUE. $C^{14}H^6O^6$.

L'acide oxybenzoïque résulte de l'action de l'acide azoteux sur l'acide benzamique.

Sous l'influence de l'acide azoteux, l'acide benzamique se transforme d'abord en une matière rouge résineuse; mais, par l'action prolongée du réactif, les flocons de cette substance disparaissent peu à peu et l'on obtient finalement une solution colorée en rouge. Pour que la réaction soit bien complète, il est bon d'opérer sur une solution concentrée et bouillante d'acide benzamique. Par le refroidissement de la liqueur, il se dépose une substance cristalline, acide, colorée, peu soluble dans l'eau froide, très-soluble dans l'eau bouillante, qu'on parvient à purifier facilement à l'aide du charbon animal.

A l'état de pureté, l'acide oxybenzoïque est une poudre cristalline, incolore ou faiblement colorée en jaune. Elle est inaltérable à l'air et ne change pas de poids à 100°.

L'acide oxybenzoïque peut déplacer l'acide carbonique et neutraliser les alcalis. A une température supérieure à 100°, il fond et distille sans altération; il se volatilise même avec les vapeurs d'eau. Il est par conséquent isomérique avec l'acide salicylique.

Il se distingue d'une manière très-nette de son isomère, l'acide salicylique, en ce qu'il ne forme jamais, comme ce dernier, des cristaux bien définis, et ne se colore pas en violet sous l'influence du perchlorure de fer.

Les solutions de l'acide oxybenzoïque possèdent une réaction fortement acide. L'acide oxybenzoïque forme avec les alcalis des combinaisons solubles et difficilement cristallisables; avec les terres alcalines, des sels cristallisables; les autres sels sont insolubles : celui de plomb renferme $PbO,C^{14}H^5O^5$.

L'acide oxybenzoïque, brusquement chauffé, se décompose en hydrate d'oxyde de phényle et en acide carbonique.

L'acide oxybenzoïque est attaqué très-facilement par l'acide azotique : il se forme, dans cette réaction, de l'*acide nitroxybenzoïque*.

Le sulfhydrate d'ammoniaque décompose l'acide nitroxybenzoïque et donne naissance à de l'acide *amidoxybenzoïque* $C^{14}H^5(AzH^2)O^6$.

(M. GERLAND.)

ACIDE THIOBENZOÏQUE. $C^{14}H^6S^2O^2$.

L'acide thiobenzoïque prend naissance lorsqu'on ajoute à une dissolution alcoolique de monosulfure de potassium du chlorure de benzoyle jusqu'à ce que la liqueur ne noircisse plus un papier imprégné d'acétate de plomb.

L'action est très-vive, il se sépare du chlorure de potassium, et il reste en dissolution de l'éther sulfhydrique, de l'éther benzoïque, du thiobenzoate de potasse et d'autres produits. On sépare complétement l'alcool par distillation au bain-marie, et, après avoir dissous dans l'eau le résidu, on le mélange avec de l'acide chlorhydrique étendu : il se sépare ainsi une liqueur huileuse, d'une odeur analogue à celle du mercaptan,

qui, placée dans un local froid, laisse déposer des cristaux incolores d'acide thiobenzoïque. Cet acide peut être purifié par des cristallisations dans le sulfure de carbone. Il cristallise en petites paillettes rhomboédriques ; il est inodore et insipide ; il fond vers 120° ; entre 160° et 180°, il prend une coloration rose rouge en donnant naissance à un dégagement d'hydrogène sulfuré, et se décompose à 300° en laissant distiller une liqueur oléagineuse qui s'épaissit par le refroidissement.

L'acide thiobenzoïque est entièrement insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et dans l'éther : il se dissout dans le mercaptan, l'éther sulfurique et le sulfure de carbone. Il se dissout sans se décomposer dans les dissolutions alcooliques de potasse, de soude et d'ammoniaque et forme avec les bases des combinaisons cristallines déterminées.

(M. S. Cloez.)

ACIDE HIPPURIQUE. $C^{18}H^8AzO^5,HO$.

C^{18}	1350,00		60,33
H^8	100,00		4,46
Az	175,00		7,82
O^5	500,00		22,34
HO	112,50		5,05
	2237,50		100,00

M. Liebig a découvert dans l'urine des animaux herbivores et dans celle des enfants un acide azoté bien différent de l'acide urique, et qu'il a nommé *acide hippurique*.

Propriétés. — L'acide hippurique cristallise en gros prismes incolores terminés par des sommets dièdres. Cet acide est soluble dans 600 parties d'eau froide, dans une quantité beaucoup moindre d'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool et peu soluble dans l'éther. Lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, il entre d'abord en fusion, et se décompose ensuite en donnant naissance à une substance rouge qui a quelque analogie avec les résines, puis à un dépôt charbonneux, à une abondante sublimation d'acide benzoïque, et à des vapeurs d'acide cyanhydrique.

Si l'on fait bouillir une dissolution d'acide hippurique en présence des acides énergiques, tels que l'acide azotique, l'acide chlorhydrique, l'acide oxalique, etc., l'acide hippurique s'assimile les éléments de 2 équivalents d'eau et se dédouble en acide benzoïque et en sucre de gélatine :

$$\underbrace{C^{18}H^8AzO^5,HO}_{\text{Acide hippurique.}} + 2HO = \underbrace{C^{14}H^5O^3,HO}_{\text{Acide benzoïque}} + \underbrace{C^4H^4AzO^3,HO}_{\text{Sucre de gélatine.}}.$$

(M. Dessaignes.)

Le chlorure de chaux peut opérer le même dédoublement.

L'acide hippurique donne aussi naissance à de l'acide benzoïque,

quand on le met en présence de certains ferments; l'urine de cheval qu'on laisse putréfier, donne, par l'évaporation, une cristallisation abondante d'acide benzoïque : c'est même par cette dernière méthode que l'on prépare actuellement une partie de l'acide benzoïque qui existe dans le commerce.

Lorsqu'on fait bouillir une dissolution d'acide hippurique avec de l'oxyde puce de plomb, il se forme de la benzamide et il se dégage en même temps de l'acide carbonique. La benzamide provenant de cette décomposition est ordinairement mélangée avec une substance particulière, l'*hipparaffine* $C^{16}H^8AzO^2$, qui a été découverte par M. Schwartz.

L'acide hippurique est attaqué par un mélange d'acide sulfurique, d'eau et de peroxyde de manganèse. Il se dégage de l'acide carbonique, et si l'on filtre la liqueur bouillante, elle laisse déposer, en se refroidissant, une cristallisation abondante d'acide benzoïque, tandis qu'elle retient en dissolution du sulfate d'ammoniaque et du sulfate de manganèse.

(M. Pelouze.)

L'acide hippurique, mélangé avec du perchlorure de phosphore, puis distillé, donne de l'oxychlorure de phosphore, du chlorure de benzoyle et deux composés particuliers ayant pour formule $C^{18}H^6ClAzO^2$ et $C^{18}H^5Cl^2AzO^2$. (M. Schwanert.)

L'acide sulfurique froid dissout l'acide hippurique, sans lui faire subir aucune altération; à une température qui dépasse 120°, l'acide sulfurique le détruit et en sépare de l'acide benzoïque.

L'acide sulfurique anhydre transforme l'acide hippurique en *acide sulfohippurique*. (M. Schwanert.)

Une dissolution de potasse ou de soude transforme avec l'aide de l'ébullition l'acide hippurique en benzoate alcalin et en sucre de gélatine.

(M. Dessaignes.)

En distillant l'acide hippurique avec 4 fois son poids de chaux vive, on obtient de la benzine. (M. Liebig.)

Quand on chauffe doucement un mélange d'acide hippurique et de baryte anhydre, il se dégage un liquide ayant l'odeur de la benzine, mais qui diffère de ce carbure d'hydrogène en ce qu'il forme avec l'acide chlorhydrique un sel cristallisable. (Gerhardt.)

Le phosphate de soude dissout l'acide hippurique.

État naturel. — Extraction. — L'acide hippurique, que l'on trouve dans l'urine des animaux herbivores et dans celle des enfants, se rencontre aussi en petite quantité dans l'urine de l'homme.

(M. Liebig.)

On constate la présence de cet acide dans l'urine humaine en y ajoutant environ un vingtième de son volume d'acide chlorhydrique et en abandonnant le mélange au repos pendant vingt-quatre heures; l'acide hippurique se dépose en longs cristaux incolores.

L'acide benzoïque mêlé à des boissons ou à des aliments se change,

dans l'acte de la digestion, en acide hippurique, qu'on retrouve en proportion considérable dans l'urine.

Nous avons dit que l'urine des herbivores contient un ferment particulier, sous l'influence duquel l'acide hippurique se transforme rapidement en acide benzoïque. Toutefois il paraît démontré que l'urine du cheval et de la vache renferme quelquefois, au moment même où elle sort de la vessie de ces animaux, de l'acide benzoïque.

Pour obtenir l'acide hippurique, on évapore de l'urine de cheval jusqu'au huitième de son volume et on la traite ensuite par une certaine quantité d'acide chlorhydrique ; on voit bientôt se déposer un corps jaune et cristallin qui est de l'acide hippurique impur.

On fait redissoudre cet acide dans de l'eau et l'on décolore la liqueur par du charbon animal ; l'acide hippurique se dépose bientôt en cristaux parfaitement blancs.

La purification de l'acide hippurique peut être encore opérée de la manière suivante : On traite une dissolution bouillante de cet acide par un excès de lait de chaux : il se forme de l'hippurate de chaux soluble. On filtre la liqueur et on l'additionne de carbonate de potasse qui précipite la chaux à l'état de carbonate, tandis que l'acide hippurique, qui s'est combiné avec la potasse, reste en dissolution. Après avoir séparé par filtration le carbonate de chaux précipité, on fait bouillir la dissolution et l'on y verse de l'acide chlorhydrique, qui met en liberté l'acide hippurique pur.

La faible solubilité de l'acide hippurique dans les liqueurs acides permet de précipiter directement cet acide de l'urine de cheval par une simple addition d'acide chlorhydrique : 60 grammes d'acide chlorhydrique concentré suffisent pour opérer la précipitation de l'acide hippurique contenu dans 1 litre de cette urine. (M. Riley.)

100 parties d'urine de cheval fournissent 0,38 parties d'acide hippurique.

L'urine de vache peut en donner 1,3 pour 100.

(M. Boussingault.)

HIPPURATES.

L'acide hippurique est monobasique ; les hippurates ont pour formule générale : $MO,C^{18}H^{8}AzO^{5}$.

La plupart des sels produits par l'acide hippurique sont cristallisables ; ils donnent de l'acide hippurique lorsqu'on les traite par un acide minéral énergique. Si on les distille avec de la potasse, ils fournissent de l'ammoniaque. Ils forment un précipité de couleur isabelle dans les sels de peroxyde de fer, des précipités blancs dans l'azotate d'argent et l'azotate de protoxyde de mercure.

Les hippurates ont été examinés récemment par M. Schwartz.

Hippurate de potasse. $KO,C^{18}H^8AzO^5,2HO$.— Ce sel forme des prismes obliques, à base rhomboïdale, qui sont solubles dans l'eau, dans l'alcool, et deviennent anhydres par une dessiccation à la température de 100°.

On obtient l'hippurate de potasse en évaporant une dissolution d'acide hippurique qui a été neutralisée par le carbonate de potasse.

Le sel doit être purifié par des cristallisations répétées dans l'alcool et des lavages à l'éther.

Bihippurate de potasse. $KO(C^{18}H^8AzO^5)^2,2HO$. — Le bihippurate de potasse est soluble dans l'eau. Il offre l'aspect de lamelles brillantes qui perdent à 100° 4,77 pour 100 d'eau de cristallisation. On prépare le bihippurate de potasse en saturant incomplétement une dissolution d'acide hippurique par le carbonate de potasse.

Hippurate de soude. $NaO,C^{18}H^8AzO^5,HO$.—Cet hippurate est cristallin, très-soluble à chaud, dans l'eau, dans l'alcool, et peu soluble dans l'éther. On l'obtient comme le sel de potasse correspondant.

Bihippurate d'ammoniaque. $AzH^3,HO(C^{18}H^8AzO^5)^2,2HO$. — Le bihippurate d'ammoniaque forme des prismes à base carrée terminés par quatre faces.

Ce sel se dissout dans de petites quantités d'eau ou d'alcool. Il est peu soluble dans l'éther, et présente des mouvements gyratoires lorsqu'on le met à la surface de l'eau. On le prépare en dissolvant l'acide hippurique dans l'ammoniaque.

Hippurate de baryte. $BaO,C^{18}H^8AzO^5,HO$. — L'hippurate de baryte présente l'aspect de prismes à base rectangulaire, qui sont solubles dans l'eau.

On obtient ce sel en évaporant une dissolution d'acide hippurique qui a été neutralisée par le carbonate de baryte. L'hippurate de baryte produit avec le benzoate de baryte une combinaison qui a pour formule : $BaO,C^{18}H^8AzO^5,BaO,C^{14}H^5O^3,5HO$.

Hippurate de strontiane. $StO,C^{18}H^8AzO^5,5HO$.— L'hippurate de strontiane est cristallisable, peu soluble à froid dans l'eau et l'alcool. Il devient anhydre lorsqu'on le chauffe à 100°. On l'obtient comme l'hippurate de baryte.

Hippurate de chaux. $CaO,C^{18}H^8AzO^5,3HO$. — Ce sel se présente tantôt sous forme de prismes rhomboédriques, tantôt sous forme de lamelles incolores qui sont solubles dans 18 parties d'eau froide et dans 6 parties d'eau chaude.

On l'obtient en saturant une dissolution bouillante d'acide hippurique par du carbonate de chaux et en évaporant ensuite la liqueur jusqu'à cristallisation.

Hippurate de magnésie. $MgO,C^{18}H^8AzO^5,5HO$. — L'hippurate de magnésie forme des mamelons blancs, solubles dans l'eau, qui perdent à 100° 4 équivalents d'eau de cristallisation.

Pour obtenir l'hippurate de magnésie, on neutralise par du carbonate de magnésie une dissolution d'acide hippurique, et l'on évapore jusqu'à cristallisation.

Hippurate de peroxyde de fer. — Ce sel est cristallisable, de couleur isabelle, insoluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool. Il se précipite lorsqu'on mélange deux dissolutions concentrées, l'une d'hippurate de potasse et l'autre de perchlorure de fer.

Hippurate de cobalt. $CoO,C^{18}H^8AzO^5,5HO$. — L'hippurate de cobalt est de couleur rose. Il cristallise en aiguilles ou en mamelons. On le produit en saturant une dissolution d'acide hippurique par le carbonate de cobalt. La liqueur dépose l'hippurate de cobalt par l'évaporation.

Hippurate de nickel. $NiO,C^{18}H^8AzO^5,5HO$. — L'hippurate de nickel est cristallisable, insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau et l'alcool bouillant. Il devient anhydre à 100°. On l'obtient comme le sel précédent.

Hippurate de plomb. $PbO,C^{18}H^8AzO^5,2HO$ et $3HO$. — Ce sel cristallise sous deux formes différentes et avec des quantités d'eau variables. Une dissolution bouillante le dépose en aiguilles soyeuses renfermant 2 équivalents d'eau de cristallisation, qui se changent rapidement, au sein même de la liqueur, en lamelles brillantes contenant 3 équivalents d'eau.

Pour obtenir l'hippurate de plomb, on précipite à froid l'acétate neutre de plomb par l'hippurate de potasse, et, après avoir lavé le précipité avec de l'eau froide, on le reprend par l'eau bouillante, qui le laisse cristalliser en se refroidissant.

Hippurate d'argent. $AgO,C^{18}H^8AzO^5,HO$. — L'hippurate d'argent est soluble dans l'eau bouillante et cristallisable. On le prépare en versant une dissolution d'azotate d'argent dans une dissolution d'hippurate de potasse.

ÉTHER HIPPURIQUE. $C^{22}H^{13}AzO^6 = C^4H^5O,C^{18}H^8AzO^5$.

C^{22}	1650,00		63,76
H^{13}	162,50		6,28
Az	175,00		6,76
O^6	600,00		23,20
	2587,50		100,00

L'éther hippurique a été découvert par M. Stenhouse.

PROPRIÉTÉS.—Cet éther est solide, cristallisable, inodore, d'une saveur âcre, d'une densité égale à 1,043, fusible à 44°, décomposable par l'action de la chaleur, peu soluble dans l'eau et très-soluble dans l'alcool. Le chlore le convertit à chaud en un composé cristallisable. L'acide azotique et l'acide sulfurique bouillants l'attaquent en produisant de l'acide benzoïque.

La potasse en dissolution alcoolique le dédouble en alcool et en acide hippurique.

PRÉPARATION. — On prépare l'éther hippurique en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique à travers une dissolution bouillante d'acide hippurique dans l'alcool à 0,80. La liqueur s'épaissit, prend un aspect huileux et laisse déposer, lorsqu'on l'étend d'eau, des gouttelettes d'éther hippurique qui ne tardent pas à se solidifier.

ACIDES CHLOROHIPPURIQUES.

Les acides chlorohippuriques, dérivés de l'acide hippurique par substitution, se produisent en introduisant de l'acide hippurique brut dans un ballon de grande dimension, en le recouvrant d'acide chlorhydrique, et en ajoutant, par petites portions, du chlorate de potasse. La réaction se passe assez tranquillement, et pour l'entretenir il faut chauffer légèrement le ballon de temps à autre. Si l'on élevait trop la température, ou si l'on ajoutait trop de chlorate de potasse à la fois, il pourrait se produire des explosions avec projection de matière. Après avoir introduit tout le chlorate, on porte le liquide jusqu'à l'ébullition et on l'enlève rapidement du feu. Par le refroidissement, les produits chlorés se déposent au fond du ballon sous forme d'une masse huileuse jaunâtre. On décante les eaux mères et on lave la masse avec de l'eau froide aussi longtemps que celle-ci lui enlève des sels.

L'*acide monochlorohippurique* et l'*acide dichlorohippurique* se trouvent mélangés dans le produit ; on parvient à les séparer en faisant bouillir le mélange dans l'eau, qui dissout à chaud l'acide monochloré beaucoup plus facilement que l'acide bichloré. On peut aussi neutraliser le mélange des acides par un lait de chaux et séparer les sels par des cristallisations répétées.

ACIDE MONOCHLOROHIPPURIQUE. $C^{18}H^8ClAzO^6$.

L'acide monochlorohippurique, provenant de son sel de chaux, peut être dissous dans l'alcool, et la dissolution peut être décolorée au moyen du noir animal, évaporée à une douce température, et finalement desséchée, sur l'acide sulfurique, dans le vide.

L'acide monochlorohippurique ainsi obtenu est incristallisable. Il forme, à la température ordinaire, une masse visqueuse, légèrement colorée en jaune, inodore, rougissant le papier de tournesol, fusible

dans une petite quantité d'eau chaude, et se dissolvant dans une plus grande quantité du même liquide. La solution devient laiteuse par le refroidissement : en effet, l'eau froide le dissout à peine; l'alcool et l'éther le dissolvent, au contraire, en toutes proportions.

L'ébullition avec l'eau n'altère pas l'acide monochlorohippurique. L'acide azotique le dissout et l'eau le précipite de la solution sans qu'il ait subi aucune altération. Les alcalis caustiques le décomposent à chaud et fournissent des produits bruns, résineux.

Les *monochlorohippurates de soude et de potasse* cristallisent difficilement. Si l'on neutralise à moitié une solution d'acide monochlorohippurique dans l'alcool étendu avec du carbonate de soude, on obtient un sel acide en aiguilles nacrées.

La solution de l'acide monochlorohippurique dans l'ammoniaque perd une partie de son ammoniaque à la température ordinaire et le reste au bain-marie.

Le *monochlorohippurate de chaux* s'obtient en neutralisant l'acide monochlorohippurique avec un lait de chaux. On voit le liquide se prendre en une bouillie cristalline; on précipite l'excès de chaux par l'acide carbonique dans une liqueur bouillante, et l'on fait cristalliser dans l'alcool chaud avec addition de noir animal. Les cristaux se présentent en petites lamelles brillantes qui renferment $C^{18}H^7ClAzO^5,CaO + 4HO$.

Le *monochlorohippurate d'argent* se précipite lorsqu'on additionne d'azotate d'argent une solution alcoolique du sel de chaux. Il ne s'altère pas par l'action de la lumière, ni par l'ébullition. Il est un peu soluble dans l'eau froide et cristallise, par évaporation spontanée, en petits cristaux blancs peu nets.

Le *monochlorohippurate de plomb* s'obtient d'une manière analogue. Il cristallise en aiguilles groupées autour d'un centre et ne renfermant pas d'eau.

ACIDE BICHLOROHIPPURIQUE. $C^{18}H^7ClAzO^6$.

L'acide bichlorohippurique ressemble beaucoup, par ses propriétés, à l'acide monochlorohippurique. Il s'en distingue en ce qu'il se transforme à la longue par l'action de l'air, probablement en absorbant de l'eau, en une masse cristalline grenue, d'une consistance molle. Il est, en outre, moins soluble dans l'eau chaude que l'acide monochloré.

Il constitue le dernier terme de chloruration qu'on obtient en traitant longtemps l'acide hippurique par l'acide chlorhydrique et par le chlorate de potasse à la lumière diffuse.

Les *bichlorohippurates de soude et de potasse* sont très-solubles. Le sel de soude, obtenu en neutralisant par le carbonate de soude la solution alcoolique de l'acide, forme de petits cristaux mamelonnés, blancs et mous.

Le *bichlorohippurate de chaux* forme des croûtes blanches et dures ou de petites aiguilles rayonnées, suivant qu'il a cristallisé à chaud ou à froid.

Le *bichlorohippurate de baryte* se dépose de sa solution alcoolique en petites aiguilles groupées concentriquement.

Le *bichlorohippurate d'argent* est anhydre, peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans le même liquide à chaud.

Il existe deux *sels de plomb* : l'un, neutre, obtenu par double décomposition du sel de chaux et de l'acétate de plomb, légèrement soluble dans l'eau froide, cristallisable ; l'autre, basique, amorphe ou indistinctement cristallisé, et prenant naissance lorsqu'on précipite la solution d'acide bichlorohippurique par l'acétate de plomb, et qu'on chauffe jusqu'à l'ébullition. Ce dernier sel est soluble dans l'alcool.

Les acides hippuriques chlorés, maintenus longtemps en ébullition avec de l'acide chlorhydrique, se décomposent en glycocolle et en acides salyliques chlorés.

ÉTHER BICHLOROHIPPURIQUE. $C^{18}H^{6}Cl^{2}AzO^{5},C^{4}H^{5}O$.

Cet éther peut être obtenu en saturant à chaud, par l'acide chlorhydrique, la solution d'acide bichlorohippurique dans l'alcool absolu et en abandonnant le mélange au bain-marie pendant plusieurs heures. Le produit, privé de l'excès d'alcool, est lavé avec l'eau et avec une petite quantité de carbonate de soude ; on le dissout dans l'éther, on le décolore au moyen du noir animal, puis on le dessèche sur du chlorure de calcium et finalement dans le vide sec.

Il constitue une huile épaisse, jaunâtre, devenant plus liquide lorsqu'on élève la température, plus dense que l'eau, et possédant une odeur particulière qui rappelle un peu celle de l'éther chlorobenzoïque. Cet éther est presque insoluble dans l'eau, mais il se mélange en toute proportion avec l'alcool et l'éther, et se précipite de sa solution par l'addition de l'eau. Il ne peut être distillé. (M. R. Otto.)

ACIDE NITROHIPPURIQUE. $C^{18}H^{7}Az^{2}O^{9},HO = C^{18}H^{7}(AzO^{4})AzO^{5},HO$.

C^{18}	1350,00		48,21
H^{7}	87,50		3,12
Az^{2}	350,00		12,50
O^{9}	900,00		32,14
HO	112,50		4,03
	2800,00		100,00

Propriétés. — Cet acide, découvert par M. Bertagnini, prend naissance lorsqu'on traite l'acide hippurique par un mélange d'acide azotique fumant et d'acide sulfurique concentré. On le trouve dans les urines d'individus qui ont absorbé de l'acide nitrobenzoïque.

L'acide nitrohippurique cristallise en aiguilles soyeuses et incolores, qui sont solubles dans l'alcool, dans l'éther et dans l'eau, surtout dans l'eau qui contient du phosphate de soude.

Les cristaux d'acide nitrohippurique rougissent la teinture de tournesol. Ils fondent à 150° environ, puis se décomposent en dégageant des vapeurs d'acide benzoïque.

L'acide chlorhydrique convertit l'acide nitrohippurique en sucre de gélatine et en acide nitrobenzoïque.

Une dissolution d'acide nitrohippurique, additionnée d'un excès d'ammoniaque, prend une coloration rouge sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, et dépose ensuite du soufre lorsqu'on la neutralise par un acide.

Le bioxyde d'azote, en réagissant sur l'acide nitrohippurique dissous dans l'acide azotique, donne naissance à un acide nouveau peu connu.

L'acide nitrohippurique se dissout à froid sans altération dans l'acide sulfurique concentré; la solution, chauffée doucement, puis étendue d'eau, laisse déposer de l'acide nitrobenzoïque.

L'acide nitrohippurique, dissous dans une solution saturée de sulfure d'ammonium, donne par l'action de l'hydrogène sulfuré et par le traitement de la liqueur par l'acide chlorhydrique, ou mieux par l'acide azotique, un nouvel acide, l'*acide amidohippurique*, qui cristallise en lames blanches, légères.

Cet acide, qui a pour formule $C^{18}H^{16}Az^2O^6$, se dissout dans 360 à 370 parties d'eau à 20°, dans 1200 parties d'alcool absolu à 15° : il est insoluble dans l'éther. Il se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool bouillant ainsi que dans les acides et les alcalis. Il forme avec l'acide chlorhydrique une combinaison cristallisée. (M. Schwanert.)

Si l'on distille l'acide hippurique avec 4 fois son poids de chaux vive, il passe dans le récipient une huile rougeâtre qui a une odeur de cannelle.

La potasse en dissolution concentrée attaque à chaud l'acide nitrohippurique : il se dégage de l'hydrogène et la masse se colore en rouge.

Préparation. — Pour obtenir l'acide nitrohippurique, on dissout à froid 1 partie en poids d'acide hippurique dans 4 parties d'acide azotique monohydraté, puis, en évitant l'élévation de température, on additionne la liqueur de 4,90 parties d'acide sulfurique concentré et on l'abandonne à elle-même pendant deux heures. Au bout de ce temps, en opérant lentement pour éviter encore la production de la chaleur, on étend la masse de trois fois son volume d'eau : elle dépose, dans l'espace de douze heures, une abondante cristallisation d'acide nitrohippurique. Cet acide est coloré en jaune; pour le purifier, on le combine avec la chaux, puis on décompose le sel de chaux par l'acide chlorhydrique et l'on fait cristalliser à plusieurs reprises l'acide nitrohippurique.

NITROHIPPURATES.

Les nitrohippurates sont presque tous cristallisables; ils se dissolvent dans l'eau et dans l'alcool, et répandent une odeur aromatique lorsqu'on

les soumet à l'action de la chaleur. Voici les formules de ceux qui ont été analysés :

Nitrohippurate de chaux.....	$CaO,C^{18}H^{7}(AzO^{4})AzO^{5},3HO$.
Nitrohippurate de zinc.....	$ZnO,C^{18}H^{7}(AzO^{4})AzO^{5},6HO$.
Nitrohippurate de plomb.....	$PbO,C^{18}H^{7}(AzO^{4})AzO^{5}$ (à 110°).
Nitrohippurate de cuivre.....	$CuO,C^{18}H^{7}(AzO^{4})AzO^{5},5HO$.
Nitrohippurate d'argent.....	$AgO,C^{18}H^{7}(AzO^{4})AzO^{5}$.

(M. Bertagnini.)

ACIDE BENZOGLYCOLLIQUE. $C^{18}H^{7}O^{7},HO$.

C^{18}.....	1350,00	.....	60,00
H^{7}.....	87,50	.....	3,88
O^{7}.....	700,00	.....	31,11
HO.....	112,50	.....	5,01
	2250,00		100,00

L'acide benzoglycollique a été obtenu pour la première fois par M. Strecker, en faisant agir le bioxyde d'azote sur une dissolution d'acide hippurique dans l'acide azotique.

Propriétés. — Cet acide cristallise en prismes rhomboïdaux ou en tables minces et incolores, qui sont fusibles, décomposables par la chaleur, assez solubles dans l'alcool, dans l'éther et peu solubles dans l'eau. Lorsqu'on le chauffe en présence d'une quantité d'eau insuffisante pour le dissoudre, il entre en fusion et se convertit en un liquide huileux, qui se prend en masse par le refroidissement.

Les acides étendus le dédoublent à chaud en acide benzoïque et en acide glycollique.

Préparation. — On prépare l'acide benzoglycollique en faisant passer lentement un courant de bioxyde d'azote dans une bouillie claire formée d'acide hippurique pulvérisé et d'acide azotique ordinaire. Le bioxyde d'azote est absorbé en totalité; le mélange mousse beaucoup et l'acide hippurique finit par se dissoudre. En continuant à faire arriver le gaz jusqu'à ce que la dissolution prenne une teinte verte et en y versant ensuite de l'eau, on en précipite l'acide benzoglycollique, qui, dans ce cas, est légèrement jaunâtre. Il faut alors le combiner avec la chaux, purifier par cristallisation le sel calcaire et le décomposer enfin par l'acide chlorhydrique : on obtient ainsi l'acide benzoglycollique pur.

BENZOGLYCOLLATES.

Les benzoglycollates cristallisent facilement. Il sont en général solubles dans l'eau et dans l'alcool ; leurs dissolutions laissent précipiter de l'acide benzoglycollique par l'addition des acides énergiques.

Nous donnons ici les formules des principaux benzoglycollates :

Benzoglycollate de soude	$NaO,C^{18}H^7O^7,6HO$.
Benzoglycollate de baryte	$BaO,C^{18}H^7O^7,2HO$.
Benzoglycollate de chaux	$CaO,C^{18}H^7O^7,HO$.
Benzoglycollate de peroxyde de fer	$(2Fe^2O^3),3C^{18}H^7O^7$.
Benzoglycollate de zinc	$ZnO,C^{18}H^7O^7,4HO$.
Benzoglycollates de plomb	$PbO,C^{18}H^7O^7$. / $(PbO)^2,2(C^{18}H^7O^7)$. / $(PbO)^6,C^{18}H^7O^7$.
Benzoglycollate d'argent	$AgO,C^{18}H^7O^7$.

(M. Strecker.)

ALCOOL TOLUIQUE. $C^{14}H^{10}O^2$.

L'alcool toluique, que l'on obtient en traitant l'aldéhyde toluique par une solution alcoolique de potasse, et que l'on purifie par la pression entre le papier et par des distillations réitérées, présente les caractères suivants. Il est solide, blanc, cristallisé en aiguilles. Il fond entre 58°,5 et 59°,5 ; il bout sans décomposition à une température fixe de 217°. Il est peu soluble dans l'eau froide, un peu plus soluble dans l'eau bouillante ; il se dépose, par le refroidissement de cette solution, d'abord en petites gouttes huileuses qui se prennent ultérieurement en fines aiguilles ; il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'alcool toluique, chauffé modérément avec l'acide azotique ordinaire, se change en *aldéhyde toluique*, qu'on épure en le combinant avec le bisulfite de soude.

L'alcool toluique fondu, soumis à l'action d'un courant de gaz chlorhydrique, donne de l'eau et une huile qui est l'*éther toluochlorhydrique* ou *chlorure de toluyle* $C^{16}H^7ClO^2$.

Cet éther, soumis à l'action du cyanure de potassium en solution alcoolique dans des tubes fermés au bain-marie, se décompose ; il se forme du chlorure de potassium. En évaporant l'alcool et en ajoutant de l'eau, il se sépare une huile qui doit être l'*éther toluocyanhydrique*.

ALDÉHYDE TOLUIQUE. $C^{14}H^8O^2$.

L'aldéhyde toluique se produit en distillant un mélange de toluate et de formiate de chaux. On obtient ainsi une huile contenant une matière qui se combine avec le bisulfite de soude en produisant un corps bien cristallisé.

En isolant ce composé, en le dissolvant dans l'eau chaude, et en traitant la solution par un carbonate alcalin, il vient nager une huile incolore qui est le véritable aldéhyde toluique.

Cet aldéhyde possède une odeur poivrée; il bout sans décomposition à la température fixe de 204°. Au contact de l'air, il se transforme en acide toluique.

L'aldéhyde toluique, traité par une solution alcoolique de potasse, se change en toluate de potasse et en alcool toluique.

(M. CANNIZARO.)

ACIDE TOLUIQUE. $C^{16}H^7O^3,HO$.

C^{16}	1200,00		70,58
H^7	87,50		5,14
O^3	300,00		17,64
HO	112,50		6,64
	1700,00		100,00

L'acide toluique s'obtient en distillant plusieurs fois de suite un mélange formé de 1 partie de cymène, de 6 parties d'eau et de 1 partie d'acide azotique du commerce. Le cymène absorbe des vapeurs nitreuses, se colore en bleu, puis en jaune, devient visqueux et tombe au fond de la cornue. L'opération ne tarde pas alors à être terminée. On peut l'arrêter dès que la surface du liquide qui passe dans le récipient, se recouvre de cristaux blancs. A mesure que la cornue se refroidit, ses parois se tapissent d'aiguilles blanches d'acide toluique.

On purifie cet acide par des cristallisations successives.

(M. NOAD.)

L'acide toluique est isomère de l'hydrure d'anisyle et de l'éther méthylbenzoïque. Il est soluble dans l'eau bouillante, soluble presque en toutes proportions dans l'esprit de bois, l'alcool et l'éther. Il fond par la chaleur et se sublime en belles aiguilles; à l'état pur, il est inodore et insipide.

L'acide toluique, bouilli avec l'acide azotique concentré, se convertit en *acide nitrotoluique*. Distillé avec la chaux, il se transforme en *toluène* ou *benzoène*.

L'*éther toluique* $C^4H^5O,C^{16}H^7O^3$ se prépare en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide toluique. Cet éther est un liquide aromatique, d'une saveur un peu amère, bouillant à 228°. (M. NOAD.)

Acide alphatoluique. — L'acide alphatoluique se produit par l'oxydation de l'éther benzocyanhydrique (M. CANNIZARO) ou par la décomposition de l'acide vulpique (M. STRECKER). Il est isomère avec l'acide toluique produit par l'action de l'acide azotique sur le cymène, mais il ne doit pas être confondu avec cet acide.

Si l'on transforme par la méthode de Piria l'acide alphatoluique en aldéhyde en distillant un mélange d'alphatoluate et de formiate de chaux, on obtient une aldéhyde, l'*aldéhyde alphatoluique*, qui se combine avec le bisulfite de soude. Ce composé, traité par l'acide azotique

donne un acide qui ne paraît pas être l'acide alphatoluique, mais qui paraît être un mélange d'acide benzoïque et d'acide nitrobenzoïque. Rapprochant ce fait de la transformation de l'acide alphatoluique en aldéhyde benzoïque observé par MM. Mueller et Strecker, nous serons conduit à admettre que l'acide alphatoluique n'est pas sorti de la série benzoïque.

L'acide alphatoluique diffère du reste de l'acide toluique par la solubilité, la cristallisation et le point de fusion ; il ne paraît pas différer beaucoup par le point d'ébullition. Le point de fusion de l'acide toluique est entre 77° et 79°. L'acide alphatoluique fond à 76°,5. Pour la température de l'ébullition de l'acide toluique, on trouve le nombre fixe 264°. Dans des conditions tout à fait identiques, l'acide alphatoluique paraît bouillir à 2° ou 3° au-dessous. (M. CANNIZARO.)

ACIDE NITROTOLUIQUE. $C^{14}H^{6}(AzO^{4})O^{3},HO$.

L'acide nitrotoluique est peu soluble dans l'eau froide ; il se dissout assez bien à chaud dans l'alcool, et se dépose de sa dissolution en beaux prismes à base rhombe, d'un jaune pâle.

L'éther nitrotoluique $C^{4}H^{5}O,C^{16}H^{6}(AzO^{4})O^{3}$ est solide, cristallisable, d'un jaune clair et d'une odeur agréable.

L'éther nitrotoluique de l'esprit de bois $C^{2}H^{3}O,C^{16}H^{6}(AzO^{4})O^{3}$, est solide et cristallisable.

L'acide nitrotoluique se produit en attaquant le cymène ou l'acide toluique par l'acide azotique fumant. La réaction est terminée dès qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes. La liqueur, étendue d'eau, dépose l'acide nitrotoluique. Après avoir lavé cet acide à l'eau froide, on le dissout dans l'ammoniaque, avec lequel il forme un sel cristallisable ; on décompose ensuite le nitrotoluate d'ammoniaque par l'acide chlorhydrique. (M. NOAD.)

ACIDE TOLUAMIQUE. $C^{16}H^{9}AzO^{4}$.

L'acide toluamique qui se forme par la réduction de l'acide nitrotoluique au moyen du sulfure d'ammonium, donne avec les acides des combinaisons définies. Le *chlorhydrate d'acide toluamique* $C^{16}H^{9}AzO^{4},HCl$ cristallise en petites aiguilles nacrées, et donne, par sa combinaison avec le chlorure de platine, un composé $C^{16}H^{9}AzO^{4},HCl + PtCl^{2}$ qui forme des cristaux aiguillés de couleur rouge brunâtre. (M. CAHOURS.)

L'acide azoteux, en réagissant dans des circonstances convenables sur l'acide toluamique, donne de l'*acide diazotoluotoluamique* $C^{32}H^{15}Az^{3}O^{8}$. Ce composé, traité par l'acide iodhydrique, donne de l'*acide iodotoluique* et de l'*iodhydrate d'acide toluamique*. (M. GRIESS.)

ACIDE TOLURIQUE. $C^{20}H^{11}AzO^{6}$.

L'acide tolurique est le résultat de la transformation que l'acide toluique subit dans l'organisme.

Pour étudier cette transformation, on a pris intérieurement l'acide toluique en doses de plusieurs grammes, sans éprouver aucune incommodité. L'urine rendue avait une forte réaction acide. Elle a été évaporée en consistance sirupeuse, épuisée par l'alcool, et la solution alcoolique, additionnée d'acide oxalique, a été évaporée de nouveau ; le résidu a été épuisé par l'alcool éthéré. Après l'évaporation de l'éther, on a obtenu un acide cristallisé, coloré en jaune et renfermant un peu d'acide oxalique. Pour purifier cet acide, on l'a fait bouillir avec du carbonate de chaux, on a fait cristalliser plusieurs fois le sel de chaux, et on l'a décomposé par l'acide chlorhydrique. Par le refroidissement de la solution chaude, l'acide tolurique a cristallisé. En le faisant recristalliser dans l'eau bouillante, on l'a obtenu en lamelles incolores.

L'acide tolurique ainsi obtenu se dissout en toutes proportions dans l'alcool bouillant. Il est très-soluble dans l'eau chaude, mais ne se dissout que fort peu dans l'éther pur. Par l'évaporation spontanée, la solution alcoolique donne des tables rhomboïdales.

L'acide tolurique est complétement inodore. Il fond entre 160° et 165°, et se décompose à une température plus élevée en émettant des vapeurs aromatiques. Il se dissout facilement dans les alcalis et dans l'ammoniaque, et décompose à la température de l'ébullition les carbonates.

Le *tolurate de chaux* forme des lamelles striées, longues de 2 millimètres, d'une consistance molle, et douées d'un éclat nacré. Ce sel renferme $C^{20}H^{10}AzO^5,CaO + 3HO$.

Le *tolurate de baryte* paraît renfermer $C^{20}H^{10}AzO^5,BaO + 5HO$.

Le *tolurate d'argent*, insoluble dans l'eau froide, se dissout facilement dans l'eau bouillante, et cristallise par le refroidissement. Il renferme $C^{20}H^{10}AzO^5,AgO$.

L'acide tolurique se dissout sans altération dans l'acide chlorhydrique à froid. Lorsqu'on fait bouillir pendant quelque temps cette solution, l'acide tolurique se dédouble en acide toluique et en glycocolle :

$$C^{20}H^{11}AzO^6 = C^{16}H^8O^4 + C^4H^5AzO^4 - 2HO.$$

(M. C. Kraut.)

ALCOOL CUMINIQUE. $C^{20}H^{14}O^2$.

L'huile oxygénée que contient l'essence de cumin du commerce, et que l'on a désignée sous le nom de *cuminol*, s'échauffe lorsqu'on la mélange avec plusieurs fois son volume d'une solution concentrée de potasse dans l'alcool ; si l'on a soin de faire bouillir le mélange pendant une demi-heure dans un appareil propre à condenser et à faire refluer à l'état liquide les produits qui se condensent, il se forme une quantité notable de cuminate de potasse et deux combinaisons liquides, le cymène et l'alcool cuminique. Lorsqu'on ajoute de l'eau à la solution alcoolique, les deux derniers composés se séparent à l'état oléagineux. Le cymène

doit du reste être envisagé comme un produit de décomposition de l'alcool cuminique lui-même; cet alcool se forme en vertu de l'équation suivante :

$$2(C^{20}H^{12}O^2) + KO,HO = C^{20}H^{14}O^2 + C^{20}H^{11}O^3,KO.$$

Le cymène et l'alcool cuminique peuvent être séparés l'un de l'autre par la distillation fractionnée. L'alcool cuminique ne passe qu'à 243°. A l'état de pureté, il forme un liquide incolore, d'une odeur aromatique faible, inaltérable à l'air, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther en toutes proportions. Les solutions des bisulfites alcalins ne lui font éprouver aucune altération.

Chauffé avec le potassium, l'alcool cuminique dégage de l'hydrogène, et produit une masse solide, grenue, que l'eau décompose en potasse et en alcool cuminique.

L'acide azotique concentré le transforme à chaud en acide cuminique ; l'acide sulfurique en une matière résineuse, cassante et friable à froid, et qui se ramollit dans l'eau bouillante.

Par une longue ébullition avec la potasse alcoolique, l'alcool cuminique est décomposé en cymène et en cuminate de potasse :

$$3(C^{20}H^{14}O^2) + KO,HO = C^{20}H^{11}O^3,KO + 2C^{20}H^{14}.$$

(M. Kraut.)

ÉTHER CUMINOCHLORHYDRIQUE. — CHLORURE DE CUMYLE. $C^{20}H^{13}Cl$.

L'éther cuminochlorhydrique s'obtient par l'action du gaz chlorhydrique sur l'alcool cuminique.

Par l'action de l'ammoniaque sur cet éther, il se produit trois bases différentes : la *cuminamine primaire*, $C^{20}H^{15}Az$; la *cuminamine secondaire*, $C^{40}H^{27}Az$; la *cuminamine tertiaire*, $C^{60}H^{39}Az$. (M. A. Rossi.)

ÉTHER CUMINOBENZOÏQUE.

L'éther cuminobenzoïque peut être obtenu en traitant l'alcool cuminique ou l'alcool cumipotassé par le chlorure de benzoyle.

Cet éther présente l'aspect d'une matière de consistance butyreuse, d'une apparence cristalline, qui ne peut être volatilisé sans décomposition, et que la potasse et l'eau elle-même dédoublent déjà à froid.

(M. Kraut.)

ALDÉHYDE CUMINIQUE. — CUMINOL. — HYDRURE DE CUMINYLE. $C^{20}H^{12}O^2 = C^{20}H^{11}O^2,H$.

L'hydrure de cuminyle, ou cuminol, qui constitue la partie oxygénée de l'essence de cumin, est liquide. Il bout à 220° ; son odeur est forte, persistante ; sa densité de vapeur est 5,24. Il se convertit, sous l'influence de l'air ou des corps oxydants, en *acide cuminique* :

$$\underbrace{C^{20}H^{12}O^2}_{\text{Cuminol.}} + O^2 = \underbrace{C^{20}H^{11}O^3,HO}_{\text{Acide cuminique.}}.$$

Le chlore humide, l'acide chromique, l'acide azotique et la potasse en fusion opèrent cette transformation.

L'hydrure de cuminyle, traité par le chlore sec, donne naissance à un *chlorure de cuminyle* $C^{20}H^{11}O^2,Cl$ analogue au chlorure de benzoyle. Le brôme forme un *bromure de cuminyle* $C^{20}H^{11}O^2,Br$.

L'ammoniaque, en agissant sur l'essence de cumin, donne la *cuminhydramide* $C^{60}H^{36}Az^2$, qui, par l'action de l'hydrogène sulfuré, produit le *thiocuminol* $C^{20}H^{12}S^2$.

Le potassium, chauffé avec le cuminol, dégage de l'hydrogène et forme un composé particulier, le *cuminol potassé* $KO,C^{20}H^{11}O$.

Les bisulfites alcalins s'unissent facilement avec l'hydrure de cuminyle. La combinaison produite par cet hydrure et le bisulfite de soude est cristalline. (M. Bertagnini.)

Le perchlorure de phosphore transforme l'hydrure de cuminyle en *chlorocuminol* $C^{20}H^{12}Cl^2$. Le chlorocuminol est liquide, incolore, très-limpide. Il bout entre 245° et 260°; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. (M. Cahours.)

CUMINYLE. $C^{20}H^{11}O^2$.

C^{20}	1500,00	.....	81,63
H^{11}	137,50	.....	7,48
O^2	200,00	.....	10,89
	1837,50		100,00

Propriétés. — Ce corps est oléagineux, plus dense que l'eau. Son odeur, qui, à la température ordinaire, est peu sensible, devient très-forte sous l'influence de la chaleur, et rappelle celle du géranium. Le cuminyle bout à 300° en s'altérant. Les produits de cette décomposition sont: de l'acide cuminique, diverses substances moins oxygénées que cet acide, et des matières charbonneuses.

Le cuminyle est combustible; il brûle avec une flamme fuligineuse. Si on le chauffe en présence de la potasse, il se convertit en acide cuminique et en hydrure de cuminyle :

$$\underbrace{2(C^{20}H^{11}O^2)}_{\text{Cuminyle.}} + KO,HO = \underbrace{C^{20}H^{11}O^2,H}_{\text{Hydrure de cuminyle.}} + \underbrace{KO,C^{20}H^{11}O^3}_{\text{Cuminate de potasse.}}.$$

L'alcool froid dissout seulement de petites quantités du cuminyle, qui est au contraire très-soluble dans l'alcool bouillant.

Préparation. — On obtient le cuminyle en faisant réagir du chlorure de cuminyle sur du cuminol potassé; il se forme du chlorure de potassium et du cuminyle :

$$\underbrace{C^{20}H^{11}O^2,Cl}_{\text{Chlorure de cuminyle.}} + \underbrace{KO,C^{20}H^{11}O}_{\text{Cuminol potassé.}} = KCl + \underbrace{2(C^{20}H^{11}O^2)}_{\text{Cuminyle.}}.$$

Ce mélange est traité par une dissolution étendue de potasse, afin de décomposer les dernières traces de chlorure de cuminyle ; on l'agite ensuite avec de l'éther qui dissout le cuminyle et l'abandonne par l'évaporation à l'état de pureté. (M. Chiozza.)

CHLORURE DE CUMINYLE. $C^{20}H^{11}O^2,Cl$.

C^{20}	1500,00		65,76
H^{11}	137,50		6,02
O^2	200,00		8,76
Cl	443,20		19,46
	2280,70		100,00

Ce composé s'obtient, soit par l'action du chlore sur l'hydrure de cuminyle, soit par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide cuminique.

Le chlorure de cuminyle est liquide, incolore, très-mobile ; d'une densité qui, à 15°, est égale à 1,070. Il bout entre 256° et 260°, et s'altère rapidement au contact de l'air humide en donnant de l'acide chlorhydrique et de l'acide cuminique.

L'alcool, mélangé avec le chlorure de cuminyle, se convertit en *éther cuminique*.

L'ammoniaque et l'aniline produisent, avec le chlorure de cuminyle, la *cuminamide* et la *cuminanilide*.

Le chlorure de cuminyle attaque plusieurs sels oxygénés à base d'alcali, et forme des acides anhydres. Ainsi, en traitant le cuminate de soude par le chlorure de cuminyle, on obtient l'acide cuminique anhydre :

$$\underbrace{NaO,C^{20}H^{11}O^3}_{\text{Cuminate de soude.}} + \underbrace{C^{20}H^{11}O^2,Cl}_{\text{Chlorure de cuminyle.}} = NaCl + \underbrace{2(C^{20}H^{11}O^3)}_{\text{Acide cuminique anhydre.}}$$

(Gerhardt, M. Cahours.)

ACIDE CUMINIQUE ANHYDRE. $C^{20}H^{11}O^3$.

C^{20}	1500,00		77,41
H^{11}	137,50		7,09
O^3	300,00		15,50
	1937,50		100,00

Propriétés. — L'acide cuminique anhydre, récemment préparé, est oléagineux, insipide, à peu près incolore et inodore, mais il éprouve bientôt une transformation moléculaire et se convertit partiellement en une masse de petits cristaux rhomboïdaux très-brillants. Cet acide s'hydrate rapidement au contact de l'air humide. Il donne de la cuminamide lorsqu'on le traite par l'ammoniaque.

PRÉPARATION. — Pour obtenir l'acide cuminique anhydre, on introduit dans un ballon de verre du chlorure de cuminyle et du cuminate de soude parfaitement desséché, puis on chauffe ce mélange jusqu'à ce que l'odeur du chlorure de cuminyle ait disparu. Il reste alors dans le ballon une masse sirupeuse qui, traitée par l'eau chaude, abandonne de l'acide cuminique anhydre.

On purifie cet acide en le faisant dissoudre à plusieurs reprises dans de l'éther pur. (GERHARDT.)

ACIDE ACÉTOCUMINIQUE ANHYDRE. $C^{24}H^{14}O^6 = C^4H^2O^3,C^{20}H^{11}O^3$.

L'acide acétocuminique anhydre est huileux, plus dense que l'eau. Son odeur rappelle celle du vin d'Espagne. Il s'altère rapidement au contact de l'air et se convertit en un mélange d'acide acétique et d'acide cuminique hydratés. Les alcalis le transforment en acétate et en benzoate alcalins. On l'obtient en décomposant le cuminate de soude par le chlorure d'acétyle. (GERHARDT.)

ACIDE ŒNANTHYLOCUMINIQUE ANHYDRE. $C^{34}H^{24}O^6 = C^{14}H^{13}O^3,C^{20}H^{11}O^3$.

Cet acide est oléagineux, plus pesant que l'eau; son odeur présente de l'analogie avec celle des pommes. Sa vapeur excite la toux. On le produit en faisant réagir le chlorure du cuminyle sur l'œnanthylate de potasse. (MM. CHIOZZA et MALERBA.)

ACIDE CUMINIQUE HYDRATÉ. $C^{20}H^{11}O^3,HO$.

C^{20}	1500,00	.....	73,17
H^{11}	137,50	.....	6,70
O^3	300,00	.....	14,63
HO	112,50	.....	5,50
	2050,00		100,00

PROPRIÉTÉS. — L'acide cuminique hydraté forme des tables prismatiques incolores, dont la saveur est franchement acide et dont l'odeur rappelle un peu celle des punaises. Cet acide fond à 92° et se volatilise vers 250°; il est presque insoluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et l'éther. Il décompose les carbonates alcalins et produit des sels cristallisables avec la plupart des oxydes métalliques. Sous l'influence d'un courant d'acide chlorhydrique sec, la dissolution de l'acide cuminique dans l'alcool absolu donne un *éther cuminique* $C^4H^5O,C^{20}H^{11}O^3$.

Cet éther est liquide, incolore, plus léger que l'eau, d'une odeur fort agréable de pomme de reinette; il bout à 240°. Sa vapeur brûle avec une flamme bleuâtre. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide cuminique se dissout, à l'aide d'une douce chaleur, dans l'acide azotique fumant, et donne par l'ébullition un acide, l'*acide nitrocuminique*, qui a pour formule $C^{20}H^{11}(AzO^4)O^4$. Si, au lieu d'employer l'acide azotique seul, on se sert d'un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique, on obtient un nouvel acide, l'*acide binitrocuminique* $C^{20}H^{10}(AzO^4)^2O^4$.

PRÉPARATION. — On prépare ordinairement l'acide cuminique en faisant tomber goutte à goutte de l'hydrure de cuminyle sur de la potasse en fusion; il se dégage de l'hydrogène et il se produit du cuminate de potasse. Ce sel, dissous dans l'eau et décomposé par l'acide azotique, abandonne de l'acide cuminique qu'on fait cristalliser dans l'alcool.

(MM. GERHARDT et CAHOURS.)

CUMINAMIDE. $C^{20}H^{13}AzO^2$. — CUMINONITRYLE. $C^{20}H^{11}Az$.

La *cuminamide* $C^{20}H^{13}AzO^2$ s'obtient de trois manières différentes :

1° En soumettant à l'action d'une chaleur graduée le cuminate d'ammoniaque. (M. FIELD.)

2° En traitant l'éther cuminique par l'ammoniaque. (M. DUMAS.)

3° En traitant le chlorure de cuminyle par l'ammoniaque. (M. CAHOURS.)

La cuminamide se dissout en toutes proportions à froid et à chaud dans l'alcool et dans l'éther. Elle est cristallisable.

Le *cuminonitryle* $C^{20}H^{11}Az$ distille lorsqu'on fait fondre le cuminate d'ammoniaque et qu'on maintient le liquide en ébullition. (M. FIELD.)

Le cuminonitryle pur est incolore, très-réfringent, d'une odeur forte et agréable, d'une saveur brûlante. Il est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

ACIDE NITROCUMINIQUE. $C^{20}H^{11}(AzO^4)O^4$.

L'acide nitrocuminique se prépare en dissolvant, à l'aide d'une douce chaleur, l'acide cuminique dans l'acide azotique fumant; en portant la liqueur à l'ébullition, il se dégage des vapeurs rutilantes, sans qu'aucune action vive se manifeste. Si, après avoir fait bouillir le mélange pendant quelques minutes, on le traite par l'eau, il se sépare une huile jaune pesante, qui ne tarde pas à se solidifier. Pour débarrasser ce produit de l'acide azotique qu'il pourrait retenir, on le broie, on le lave à plusieurs reprises à l'eau distillée, puis on le fait cristalliser dans l'alcool.

L'acide nitrocuminique ainsi préparé se présente sous la forme d'écailles d'un blanc jaunâtre, insolubles dans l'eau, se dissolvant au contraire facilement dans l'alcool et l'éther. Il se dissout très-bien aussi

dans la potasse, la soude et l'ammoniaque, avec lesquelles il forme des sels cristallisables. (M. CAHOURS.)

ACIDE BINITROCUMINIQUE. $C^{20}H^{10}(AzO^4)^2O^4$.

L'acide binitrocuminique s'obtient en traitant l'acide cuminique par un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique. Si l'on projette par petits fragments l'acide cuminique fondu dans ce mélange légèrement chauffé, on le voit peu à peu disparaître sans dégagement gazeux et sans réaction violente. La liqueur étant portée à l'ébullition, il se dégage d'abondantes vapeurs rutilantes, et il arrive bientôt un moment où cette liqueur se trouble tout à coup ; le liquide se trouve alors rempli de petites aiguilles cristallines, très-brillantes. L'action est alors complète : en ajoutant, en effet, au liquide trouble, de l'acide sulfurique et de l'acide azotique, le dépôt disparaît ; mais, par une ébullition prolongée pendant quelque temps, il reparaît avec ses propriétés premières. Ce nouveau produit étant débarrassé, par des lavages convenables, des acides qui le souillent, est traité par l'alcool bouillant qui le dissout et l'abandonne, par le refroidissement, sous la forme de lames douées de beaucoup d'éclat. L'éther le dissout aussi très-bien. L'acide azotique fumant ne paraît exercer aucune action sur l'acide binitrocuminique, même avec l'aide d'une ébullition prolongée. Traitée par l'ammoniaque, ou par des lessives concentrées de potasse ou de soude, il ne se dissout ni à froid ni à chaud. (M. CAHOURS.)

ACIDE CUMINAMIQUE.

L'acide cuminamique résulte de la réduction du nitrocuminate d'ammoniaque par un excès d'acide sulfhydrique. Pour l'isoler à l'état de pureté, on doit concentrer la liqueur à une douce chaleur jusqu'à expulsion de tout l'excès d'ammoniaque, afin de déterminer la séparation du soufre, décomposer la liqueur concentrée par un très-léger excès d'acide acétique, et laver à l'eau froide le précipité formé. On dissout ce dernier dans l'alcool après une dessiccation préalable, puis on abandonne la liqueur à l'évaporation spontanée. On obtient ainsi des cristaux incolores ou très-légèrement colorés en jaune, peu solubles dans l'eau froide et beaucoup plus solubles dans l'eau bouillante. L'alcool et l'éther les dissolvent bien mieux encore. Par l'évaporation de ces liquides, on obtient des cristaux tabulaires qui rappellent ceux de l'acide cuminique.

L'acide cuminamique ainsi purifié se combine indifféremment, comme son homologue l'acide benzamique, avec les acides et avec les bases avec lesquels il forme des combinaisons définies et cristallisables.

L'acide cuminamique, distillé sur de la baryte anhydre ou sur des fragments de potasse caustique, se décompose : un carbonate alcalin

prend naissance, en même temps qu'il se dégage une vapeur condensable en un liquide à odeur ammoniacale et aromatique tout à la fois, qui présente les caractères et la composition de la cumidine.

(M. Cahours.)

L'acide cuminamique, traité par l'acide azoteux dans des conditions convenables, se transforme en *acide diazocuminocuminamique.*

(M. Griess.)

CHLORHYDRATE D'ACIDE CUMINAMIQUE.

L'acide cuminamique se dissout en petites quantités dans l'acide chlorhydrique bouillant et s'en sépare, par le refroidissement, sous la forme d'aiguilles déliées. En ajoutant de l'alcool au mélange précédent, il se dissout une plus grande quantité de chlorhydrate cuminamique. Une évaporation ménagée fournit ce dernier à l'état de prismes minces et brillants. L'eau pure le dissout assez bien ; lorsqu'on ajoute de l'acide chlorhydrique au mélange, il s'en sépare une partie.

(M. Cahours.)

CHLOROPLATINATE D'ACIDE CUMINAMIQUE.

Ce composé, qui s'obtient par la combinaison directe du bichlorure de platine et du chlorhydrate cuminamique, se présente sous la forme d'aiguilles rougeâtres qui peuvent acquérir quelquefois des dimensions assez grandes lorsque l'évaporation de la dissolution alcoolique se fait lentement.

Pour le préparer, on mêle des solutions concentrées des deux substances auxquelles on ajoute de l'alcool ordinaire, puis on chauffe jusqu'à dissolution complète ; on filtre et l'on abandonne à l'évaporation spontanée la liqueur refroidie.

SULFATE CUMINAMIQUE.

L'acide sulfurique forme avec l'acide cuminamique une combinaison cristallisée en aiguilles soyeuses qui présente la plus grande ressemblance avec le sulfate benzamique. Ce composé s'obtient en faisant agir à une douce chaleur un léger excès d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau sur l'acide cuminamique et en ajoutant de l'alcool jusqu'à dissolution complète. La combinaison se dépose bientôt, par le refroidissement, sous la forme d'aiguilles blanches, déliées, d'un aspect satiné, peu solubles dans l'eau froide et se dissolvant avec facilité dans l'eau bouillante. La saveur légèrement sucrée de ces cristaux ressemble à celle du sulfate benzamique et du sulfate de glycocolle.

L'*azotate cuminamique* forme de beaux prismes. (M. Cahours.)

ACIDE OXYCUMINIQUE.

L'acide oxycuminique s'obtient en dissolvant l'acide cuminamique dans un excès d'acide azotique, de concentration moyenne, et en faisant passer à travers la liqueur un courant de bioxyde d'azote; il se dégage graduellement de l'azote, et l'on obtient, après un contact prolongé pendant longtemps, un acide exempt d'azote, cristallisable en petits prismes colorés en jaune brunâtre, qui présente, à l'égard de l'acide cuminique, la même relation de composition que l'acide oxybenzoïque à l'égard de l'acide benzoïque, l'acide glycollique relativement à l'acide acétique, etc.

L'acide oxycuminique est peu soluble dans l'eau froide; l'eau bouillante le dissout en plus forte proportion; l'alcool le dissout mieux encore. Il s'unit aux bases et forme avec plusieurs d'entre elles des combinaisons bien cristallisées. (M. Cahours.)

ÉTHER CUMINAMIQUE. — CUMINAMATE ÉTHYLIQUE.

L'éther nitrocuminique en dissolution alcoolique est promptement réduit par le sulfhydrate d'ammoniaque. Par l'évaporation de la liqueur, il se forme un abondant dépôt de soufre qu'on sépare au moyen du filtre. La liqueur claire qui s'en écoule, étant concentrée, laisse déposer une matière huileuse de couleur foncée.

Le cuminamate éthylique, purifié par des dissolutions dans l'alcool et des précipitations par l'eau, se présente sous la forme d'une huile pesante.

Ce composé se dissout dans les acides chlorhydrique, bromhydrique, azotique, sulfurique, avec lesquels il forme des combinaisons très-solubles et cristallisables.

L'ammoniaque l'attaque à la longue en formant une amide qui paraît être l'homologue de la phénylurée. (M. Cahours.)

ACIDE BIAMIDOCUMINIQUE.

L'acide biamidocuminique s'obtient en traitant l'acide binitrocuminique par la limaille de fer et l'acide acétique.

Il est cristallisable et se combine avec les bases. (M. Boullet.)

ACIDE CUMINURIQUE.

L'acide cuminurique résulte de l'action du chlorure de cumyle sur le glycocolle argentique. Il est soluble dans l'alcool, surtout à chaud. Par le refroidissement, ou mieux par une évaporation lente, il se sépare sous la forme de prismes colorés en jaune brunâtre, qu'on purifie par une

compression entre des doubles de papier buvard et de nouvelles cristallisations.

L'acide cuminurique ainsi purifié présente la ressemblance la plus parfaite avec ses homologues, les acides hippurique et tolurique.

L'acide cuminurique, bouilli avec l'acide chlorhydrique, se décompose en régénérant de l'acide cuminique avec formation de chlorhydrate de glycocolle. (M. Cahours.)

ACIDE HOMOCUMINIQUE.

L'alcool cuminique soumis à la même série de transformations employée par M. Cannizzaro pour l'alcool benzoïque et l'alcool anisique, a produit un nouvel acide qui a la formule de l'homologue supérieur de l'acide cuminique.

Les transformations successives opérées sur l'alcool cuminique se trouvent exprimées par les formules suivantes :

Alcool cuminique.....	$C^{10}H^{13},HO = C^{10}H^{14}O$.
Éther cuminochlorhydrique.....	$C^{10}H^{13}Cl = C^{10}H^{13}Cl$.
Éther cuminocyanhydrique.....	$C^{10}H^{13}CAz = C^{11}H^{13}Az$.
Acide homocuminique	$C^{10}H^{13}COHO = C^{11}H^{14}O^2$.

L'éther cuminochlorhydrique a été préparé comme précédemment; puis il a été chauffé à 100° avec un excès de cyanure de potassium et avec de l'alcool dans des tubes fermés pendant vingt-quatre heures. A la liqueur alcoolique filtrée, dont la plus grande partie de l'alcool a été chassée par distillation, on ajoute de l'eau, et la liqueur est agitée avec de l'éther. Ce dernier dissout de l'éther cuminocyanhydrique. Ce produit reste à l'état d'huile brune, en évaporant la solution éthérée décantée.

L'éther cuminocyanhydrique obtenu a été soumis à une ébullition prolongée en contact d'une solution concentrée de potasse caustique : l'éther cuminocyanhydrique qui surnage se décompose peu à peu, en dégageant de l'ammoniaque et finit par disparaître. L'acide homocuminique formé a été précipité au moyen de l'acide chlorhydrique.

L'acide homocuminique cristallise en petites aiguilles; il fond à 52° en une huile incolore qui, par le refroidissement, se prend en masse cristalline. Il distille sans décomposition ; il est très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, assez soluble dans l'eau bouillante, très-peu soluble dans l'eau froide. Sa solution aqueuse chaude le laisse séparer par le refroidissement à l'état de gouttes huileuses qui, après quelque temps, se transforment en cristaux. Cet acide rougit le tournesol et décompose les carbonates.

L'homocuminate de potasse est déliquescent et soluble dans l'alcool : il n'a pas été obtenu en cristaux.

Au moyen du sel de potasse, il est facile d'obtenir les autres sels par double décomposition.

Le sel de baryte, assez soluble dans l'eau, cristallise en aiguilles; le sel de chaux est soluble et il cristallise en groupes d'aiguilles; le sel de magnésie cristallise en écailles nacrées.

Le sel de plomb se dépose de sa solution aqueuse bouillante en petits flocons cristallins; le sel de mercure en aiguilles très fines.

Le sel de cuivre est tout à fait insoluble dans l'eau; il se dissout comme les autres sels de cuivre dans l'ammoniaque. Le sel d'argent est très peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante. Il cristallise de sa solution aqueuse bouillante en aiguilles blanches très-fines.

(M. Rossi.)

ACIDE INSOLINIQUE. $C^{18}H^{8}O^{8}$.

L'acide insolinique prend naissance lorsqu'on fait bouillir l'acide cuminique impur avec un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse.

Si l'on fait bouillir ensemble 1 partie d'acide cuminique, 8 parties d'acide sulfurique, 8 parties de bichromate de potasse et 12 parties d'eau, en ayant soin de condenser et de faire refluer dans le ballon les produits volatils, l'acide cuminique disparaît peu à peu, et, après le refroidissement, on voit flotter sur le liquide vert l'acide insolinique sous la forme d'une poudre blanche; le liquide lui-même tient en suspension une substance verdâtre à demi fondue, qui est une combinaison de l'acide insolinique avec l'oxyde de chrome. On filtre et l'on fait digérer le dépôt avec de l'ammoniaque qui sépare de l'oxyde de chrome. La solution ammoniacale, saturée par l'acide chlorhydrique, laisse déposer une poudre blanche que l'on épuise à plusieurs reprises par l'eau et par l'alcool bouillant, pour en séparer l'acide cuminique qui s'y trouve adhérent. Le résidu qui reste après ces traitements est l'acide insolinique.

L'acide insolinique est une poudre blanche, sans saveur et sans odeur, qui paraît amorphe à l'œil nu : examinée au microscope, elle présente une apparence cristalline. L'acide insolinique est très-peu soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool, et parfaitement insoluble dans l'éther. Il se dissout facilement dans les alcalis fixes et dans l'ammoniaque : à la température de l'ébullition, il chasse l'acide carbonique des carbonates. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré. Cette solution ne noircit pas par la chaleur, l'eau la précipite. En général, l'acide insolinique est très-stable. Il résiste à une ébullition prolongée avec les acides les plus énergiques. Il fond à une haute température et se sublime en partie; son point de fusion et son point d'ébullition coïncident sensiblement. Soumis à la distillation, il se décompose partiellement, en dégageant de l'acide carbonique et en formant de l'acide benzoïque et de la benzine. Il reste dans la cornue un résidu de charbon.

(M. A. W. Hofmann.)

Lorsque la distillation est conduite rapidement, les produits de la distillation renferment de l'acide benzoïque, de la benzine et de l'acide insolinique non altéré.

Lorsqu'on distille un mélange d'acide insolinique avec la baryte caustique, il passe une grande quantité de benzine.

INSOLINATE D'ARGENT.

L'insolinate d'argent se prépare par double décomposition au moyen de l'azotate d'argent et de l'insolinate d'ammoniaque. Il forme un précipité blanc caillebotté, qui noircit à la lumière.

INSOLINATE DE BARYTE.

L'insolinate de baryte se sépare, sous la forme d'un précipité grenu, lorsqu'on mélange des solutions concentrées d'insolinate d'ammoniaque et d'un sel de baryte.

L'*insolinate de chaux* peut être obtenu comme l'insolinate de baryte.

INSOLINATES DE POTASSE.

Il existe un *insolinate neutre* et un *insolinate acide de potasse*.

L'insolinate neutre se précipite sous la forme d'une poudre cristalline lorsqu'on ajoute de l'alcool à une solution concentrée d'acide insolinique dans la potasse. Ce sel est doué, à l'état sec, d'un éclat satiné remarquable.

Lorsqu'on fait bouillir une solution de sel neutre avec un excès d'acide insolinique, la solution, filtrée à chaud, laisse déposer, par le refroidissement, de petites écailles cristallines d'*insolinate acide de potasse*.

Il paraît se produire un *insolinate double de potasse et de soude*, lorsqu'on neutralise la solution d'insolinate acide de potasse par du carbonate de soude et qu'on la précipite par l'alcool.

ÉTHERS INSOLINIQUES.

Il existe deux éthers insoliniques, un éther acide et un éther neutre. On les obtient par l'action de l'acide chlorhydrique sur l'acide insolinique délayé dans l'alcool, et par l'action de l'iodure d'éthyle sur le sel d'argent. (M. A. W. HOFMANN.)

ALCOOL SYCOCÉRYLIQUE. $C^{36}H^{30}O^2$.

La résine de *Ficus rubiginosa* est une exsudation d'une plante australienne, le *Ficus rubiginosa*, contenant environ 14 pour 100 d'un composé

qui n'est autre chose que l'éther acétique d'un alcool, homologue de l'alcool benzoïque, qui a été désigné sous le nom d'*alcool sycocérylique*.

La résine elle-même a reçu le nom de *sycorétine ;* elle est amorphe et se compose de plusieurs principes résineux qui peuvent être séparés au moyen de l'alcool. Un seul d'entre eux, l'*éther sycocérylacétique*, est cristallisable. Cependant il retient avec force une matière étrangère, qui peut être enlevée au moyen de l'éther ordinaire.

L'éther sycocérylacétique, traité par une dissolution alcoolique de soude, se dédouble en acide acétique et en *alcool sycocérylique*.

Cet alcool cristallise en fibres soyeuses rappelant la caféine ; par l'oxydation au moyen de l'acide azotique, il paraît donner naissance à un acide correspondant $C^{36}H^{28}O^4$; par l'action de l'acide chromique, il donne une masse blanche, cristalline, neutre aux réactifs, et une substance cristallisée en gros prismes aplatis (qui constitue probablement l'*aldéhyde sycocérylique*). Le chlorure de benzoyle transforme l'alcool sycocérylique en *éther sycocérylobenzoïque*, et le chlorure d'acétyle en *éther sycocéryl-acétique*. (MM. Warren de la Rue et H. Muller.)

SIXIÈME SÉRIE.

FORMULE GÉNÉRALE. $C^{2n}H^{2n-8}O^2$.

ALCOOL CINNAMIQUE. — STYRONE. $C^{18}H^{10}O^2$.

L'alcool cinnamique, ou styrone, se rencontre dans un produit naturel, la styracine. La styracine, isolée du styrax liquide par L. Simon, peut se dédoubler, comme l'a fait voir ce chimiste, en acide cinnamique et un corps volatil qu'il a nommé *styracone*. M. Toel, auquel on doit des recherches sur ce sujet, envisageait la styracine comme une matière possédant une constitution analogue à celle des corps gras. Le corps volatil qui se forme par l'action de la potasse sur la styracine, et auquel M. Toel a donné le nom de *styrone*, est cristallisable et peut être envisagé, d'après M. Strecker, comme l'alcool de l'acide cinnamique. L'hypothèse de M. Strecker a été vérifiée par les analyses et les expériences de M. Wolff.

L'alcool cinnamique, ou styrone, qui peut être obtenu comme les alcools benzoïque et cuminique, en traitant l'aldéhyde cinnamique par une solution alcoolique de potasse (M. Limpricht), peut être retiré de la styracine en la traitant par une lessive de potasse d'une densité de 1,29. La styracine se dédouble ainsi en styrone, qui passe dans le récipient, et en cinnamate de potasse. Pour que cette opération réussisse bien, il faut que la solution de potasse ne soit ni trop étendue, ni trop concentrée : si elle était trop étendue, elle ne réagirait pas ; si elle était trop concentrée,

elle opérerait la transformation partielle de la styrone en acide cinnamique (M. Toel). La styracine peut aussi être dédoublée par l'action d'une solution alcoolique de potasse. La réaction terminée, l'eau précipite de la liqueur alcoolique un mélange de styracine et de styrone, qu'il est facile de séparer par la distillation.

Pour isoler la styrone du produit laiteux de la distillation, on agite le liquide avec l'éther et l'on chasse l'éther par l'évaporation. On obtient ainsi une substance qui ne tarde pas à se prendre en une masse solide, dure, cristalline, fondant à la chaleur de la main et entrant en ébullition à 250°. Cette masse constitue la modification solide de la styrone, qui se présente aussi sous la forme d'un liquide restant fluide à — 10°.

Si on laisse refroidir une solution chaude et saturée de styrone, elle se trouble, devient laiteuse, et, au bout de quelques heures, elle commence à s'éclaircir en abandonnant des aiguilles fines de styrone.

La styrone ainsi obtenue cristallise en aiguilles déliées, oblongues, satinées, d'une odeur agréable de jacinthe, fusibles à 33°, assez solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther, dans les huiles essentielles et dans les huiles grasses. (M. Wolff.)

Rien n'est plus facile que de transformer la styrone en acide cinnamique. La meilleure manière d'opérer cette transformation est de faire bouillir la styrone avec un mélange de potasse et de peroxyde de plomb. Cet oxyde est réduit, et il se forme une quantité notable de cinnamate de potasse, en même temps qu'il passe dans le récipient de l'essence d'amandes amères. Ce dernier produit doit être envisagé comme résultant de l'oxydation partielle de l'acide cinnamique. La réaction principale s'exprime par la formule :

$$C^{18}H^{10}O^2 + O^4 = C^{18}H^8O^4 + H^2O^2.$$

Le bichromate de potasse et l'acide sulfurique transforment également à froid la styrone en acide cinnamique. Si l'on fait bouillir, il se produit de l'essence d'amandes amères.

La styrone, chauffée avec une dissolution concentrée de potasse et de peroxyde de plomb, s'épaissit, puis se dissout ; il se produit de l'oxyde de plomb et même du plomb métallique ; il se dégage beaucoup d'essence d'amandes amères, et il reste du cinnamate de potasse.

L'acide azotique transforme la styrone en acide benzoïque et essence d'amandes amères. Lorsqu'on modère la réaction en ajoutant de l'urée, on n'obtient pas un produit d'une oxydation aussi avancée, mais il se forme de l'*acide nitrocinnamique* $C^{18}H^7(AzO^4)O^4$. (A. Wolff.)

Par l'action de l'acide sulfurique et du peroxyde de manganèse, la styrone donne de l'essence d'amandes amères.

La styrone, mélangée avec du noir de platine et exposée au contact de l'air, est transformée au bout de plusieurs jours en aldéhyde cinnamique. (M. Strecker.)

La styrone, traitée par l'acide sulfurique fumant, prend une coloration pourpre foncée, et se transforme en une masse glutineuse qui donne avec la baryte un sel neutre soluble. (M. WOLFF.)

Lorsque, après avoir dissous la styracine dans l'huile de pétrole, on traite la dissolution par l'hydrate de potasse pulvérisé et par le sulfure de carbone, on obtient un sel analogue au xanthate de potasse.

(M. SCHARLING.)

ÉTHER CINNAMOCHLORHYDRIQUE. — CHLORURE DE STYRYLE. $C^{18}H^{9}Cl$.

L'éther cinnamochlorhydrique s'obtient en faisant passer du gaz chlorhydrique sur de la styrone; cette dernière devient liquide et se sépare en deux couches; la couche supérieure est encore chauffée jusqu'à 100°, lavée avec une dissolution étendue d'hydrate de soude, puis avec de l'eau, et desséchée au moyen de chlorure de calcium.

L'éther cinnamochlorhydrique ainsi obtenu se présente sous la forme d'un liquide huileux d'un jaune clair, dont l'odeur rappelle en même temps l'essence de cannelle et l'huile d'anis. Cet éther ne se solidifie pas à — 19° et se décompose par la distillation, même dans le vide.

(M. RAMDOHR.)

ÉTHER CINNAMOIODHYDRIQUE. — IODURE DE STYRYLE. $C^{18}H^{9}I$.

L'éther cinnamoiodhydrique a été obtenu en faisant réagir l'iodure de phosphore sur la styrone.

L'iodure de phosphore agit même à froid sur la styrone. Cette dernière fond, et, par l'action de la chaleur, il se forme deux couches; la couche supérieure, purifiée de la même manière que dans la préparation de l'éther cinnamochlorhydrique, constitue l'éther cinnamoiodhydrique. Cet éther est plus lourd que l'eau; il présente une odeur aromatique et une saveur caustique; il ne peut être distillé ni seul ni avec de l'eau.

(M. RAMDOHR.)

ÉTHER CINNAMOCYANHYDRIQUE. — CYANURE DE STYRYLE. $C^{18}H^{9}Cy$.

L'éther cinnamocyanhydrique s'obtient par l'action de l'éther cinnamoiodhydrique sur le cyanure de potassium.

L'éther cinnamoiodhydrique réagit à une température de 100°, dans dans des tubes fermés, sur le cyanure de potassium en dissolution alcoolique. Lorsqu'on ouvre les tubes, on observe une forte odeur de cyanogène, et, par le refroidissement, il se sépare une couche huileuse; si l'on ajoute de l'eau au contenu des tubes, il devient laiteux, et, par l'addition du chlorure de sodium, il sépare de l'éther cinnamocyanhydrique.

L'éther cinnamocyanhydrique ainsi obtenu se présente sous l'aspect d'une huile jaunâtre, soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'eau. (M. RAMDOHR.)

ÉTHER CINNAMOSULFHYDRIQUE. — SULFURE DE STYRYLE.

L'éther cinnamosulfhydrique se prépare en mélangeant des dissolutions alcooliques de monosulfure de potassium et d'éther cinnamochlorhydrique; il se produit du chlorure de potassium et de l'éther cinnamosulfhydrique.

Cet éther est huileux, jaunâtre, d'une odeur désagréable; il ne peut pas être distillé sans se décomposer.

ÉTHER CINNAMOACÉTIQUE. — ACÉTATE D'OXYDE DE STYRYLE.

L'éther cinnamoacétique peut être préparé par l'action du chlorure d'acétyle sur la styrone. (M. RAMDOHR.)

ÉTHER CINNAMOBENZOÏQUE. — BENZOATE D'OXYDE DE STYRYLE.

L'éther cinnamobenzoïque se produit par l'action du chlorure de benzoyle sur la styrone. (M. RAMDOHR.)

ÉTHER CINNAMOCINNAMIQUE. — CINNAMATE D'OXYDE DE STYRYLE. — STYRACINE. $C^{36}H^{16}O^4$.

La styracine a été obtenue en reprenant par l'alcool bouillant le résidu de la distillation du styrax en présence de l'eau; elle se sépare de la dissolution alcoolique par le refroidissement. (M. BONASTRE.)

Cette substance peut encore être isolée en distillant le styrax liquide avec du carbonate de soude; il distille du styrol, et il reste comme résidu un mélange de styracine, de cinnamate de soude et de résine. La styracine brute ainsi obtenue est épuisée par l'eau et mise en digestion avec de l'alcool. Au bout de plusieurs jours elle se transforme en une masse cristalline. On la dissout ensuite dans l'alcool et l'on ajoute de l'acétate de plomb pour précipiter la résine. On achève la purification en faisant cristalliser plusieurs fois la substance dans un mélange d'alcool et d'éther, et finalement dans l'éther. (M. WOLFF.)

La styracine forme des prismes tétraèdres, allongés, incolores; elle se sépare de sa dissolution alcoolique sous forme d'aiguilles très-fines réunies en masses sphériques; elle présente la dureté de la cire (M. BONASTRE); elle fond entre 38° (M. LEPAGE, M. E. KOPP) et 50° (M. SIMON). Elle se trouve donc au sein de l'eau bouillante sous forme d'une huile qui nage à la surface de l'eau (M. LEPAGE) et qui se solidifie par le refroidissement en une masse non cristalline (M. E. SIMON). La styracine, sous forme de cristaux, ne fond plus à la lumière solaire

(M. Scharling). Après avoir été fondue, elle ne se solidifie souvent plus (M. E. Kopp), ou ne se solidifie que longtemps après le refroidissement, sous la forme d'aiguilles réunies en groupes concentriques; la solidification est plus rapide lorsque la styracine se trouve en contact avec des corps rugueux (M. Toel). La pesanteur spécifique de la styracine liquide est de 1,085 à 16°,5 (M. Scharling). La styracine présente une forte odeur de vanille (M. Bonastre); elle possède une saveur très-agréable; elle est neutre, fixe; elle n'est pas volatile. Chauffée au-dessus de son point de fusion, elle monte le long des parois du vase (M. Toel); elle peut être distillée dans un courant de vapeur d'eau à une température de 100°, sans se décomposer. (M. Scharling.)

La styracine est insoluble dans l'eau; elle ne se combine pas avec la chaux, même à la température de l'eau bouillante (M. Bonastre); elle ne s'unit pas non plus avec l'ammoniaque, la potasse ou la soude (M. Lepage); elle ne se combine pas non plus avec les acides, mais elle devient plus soluble. La dissolution de 1 partie de styracine dans 8 parties d'alcool bouillant, qui devient trouble par le refroidissement, s'éclaircit aussitôt par une addition d'acide sulfurique, d'acide acétique cristallisable ou d'acide cinnamique. Si l'on dissout la styracine dans l'alcool contenant de l'acide sulfurique, et si l'on évapore la dissolution au contact de l'air, le résidu, même après des lavages réitérés avec de l'eau, contient encore de l'acide sulfurique que l'eau ne peut enlever, et qui ne peut être reconnu au moyen du traitement par la soude à une température rouge. (M. E. Simon.)

La styracine est soluble dans 2 parties d'alcool froid et dans 3 parties d'alcool bouillant d'une pesanteur spécifique de 0,825 (M. Simon); la dissolution devient laiteuse lorsqu'on y verse de l'eau. La styracine n'est que peu soluble dans l'alcool à 93° à froid; la dissolution saturée à chaud laisse séparer par le refroidissement la styracine à l'état huileux ou à l'état cristallisé. (M. Scharling.)

La styracine se dissout dans 3 parties d'éther à froid et se dépose de la dissolution en cristaux moins beaux que ceux qui se forment au sein de la dissolution alcoolique (M. Simon). La dissolution de la styracine dans l'alcool éthéré forme, avant que la cristallisation commence, deux couches dont la supérieure contient surtout de l'éther avec une petite quantité de styracine pure, et dont la couche inférieure, qui est jaunâtre, contient de l'alcool avec presque toute la styracine. Cette dernière couche se trouble peu à peu et se solidifie par le contact avec les corps rugueux. (M. Wolff.)

La styracine, lorsqu'elle n'est pas entièrement pure, brunit au contact de l'air (M. Wolff); par la distillation avec de l'acide azotique, elle donne naissance à un dégagement d'essence d'amandes amères; le liquide distillé, après avoir été rectifié, contient de l'acide cyanhydrique, et le résidu qui est resté dans la cornue est formé, suivant quelques chimistes, d'acide benzoïque, d'acide picrique et de matière résineuse (M. Simon).

Suivant d'autres chimistes, il est composé d'acide benzoïque et d'acide nitrobenzoïque (M. E. Kopp). Par la distillation avec le bichromate de potasse (M. Simon) ou avec le peroxyde de manganèse et l'acide sulfurique (M. Toel), la styracine donne de l'essence d'amandes amères ; par l'action de l'acide chromique, elle produit de l'essence d'amandes amères, de l'acide benzoïque et une matière résineuse (M. E. Kopp). La styracine est carbonisée par l'acide sulfurique, tant à froid qu'à chaud (M. Lepage), et donne de l'acide cinnamique et une substance brune, insoluble dans l'eau et dans les dissolutions salines (M. E. Kopp). Lorsqu'on chauffe la styracine avec de la chaux hydratée, elle se transforme en cinnamate de potasse en donnant naissance à un dégagement d'hydrogène (M. Fremy). Si l'on ajoute un grand excès de soude à une dissolution de styracine, la liqueur se coagule; il se sépare du cinnamate de soude, et il reste de la styrone dans la dissolution (M. Simon). Par la distillation avec de la soude, la styracine se dédouble en cinnamate de soude et en huile volatile qui passe à la distillation (M. Simon), en cinnamate de soude et en styrone.

(MM. Toel, Wolff.)

Le chlore gazeux sec transforme la styracine en chlorostyracine.

(MM. Toel, E. Kopp.)

CHLOROSTYRACINE.

La chlorostyracine est jaune, molle, poisseuse, d'une saveur brûlante, d'une odeur faible ; elle est incristallisable, insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Traitée par la potasse à l'alcool, elle donne de l'acide chlorocinnamique, un corps chloré oléagineux et du chlorure de potassium.

ALDÉHYDE CINNAMIQUE. — ESSENCE DE CANNELLE. — HYDRURE DE CINNAMYLE. $C^{18}H^8O^2$.

C^{18}	1350,00		81,82
H^8	100,00		6,06
O^2	200,00		12,12
	1650,00		100,00

On peut retirer de l'essence de cannelle une substance qui présente quelque analogie avec l'essence d'amandes amères, et qui a été nommée *hydrure de cinnamyle.*

Propriétés. — L'hydrure de cinnamyle récemment préparé est liquide, incolore, de consistance huileuse, mais il jaunit rapidement au contact de l'air en absorbant de l'oxygène, et se change en un acide particulier, l'*acide cinnamique* $C^{18}H^7O^2,HO$. Les corps oxydants lui font subir la même transformation.

Le chlore attaque l'hydrure de cinnamyle et donne naissance à un composé chloré, le *chlorocinnose* $C^{18}H^4Cl^4O^2$. La formation de ce corps semble être précédée de celle d'un chlorure de cinnamyle $C^{18}H^7O^2,Cl$, correspondant au chlorure de benzoyle : le chlorocinnose ne serait alors qu'un produit secondaire. (MM. Dumas et Péligot.)

Le chlorocinnose offre l'aspect de longues aiguilles blanches, qui sont solubles dans l'alcool, fusibles et volatiles sans décomposition.

L'hydrure de cinnamyle absorbe une quantité considérable d'acide chlorhydrique en prenant une teinte verte. Il forme avec l'acide azotique une combinaison cristalline qui a pour composition $C^{18}H^8O^2,AzO^5$; cette combinaison, traitée par l'eau, se dédouble en acide azotique et en hydrure de cinnamyle. (MM. Dumas et Péligot.)

Sous l'influence d'un excès d'acide azotique bouillant, l'hydrure de cinnamyle se convertit d'abord en essence d'amandes amères, puis en acide benzoïque.

La potasse oxyde l'hydrure de cinnamyle et le transforme en cinnamate de potasse :

$$\underbrace{C^{18}H^8O^2}_{\text{Hydrure de cinnamyle.}} + KO,HO = \underbrace{KO,C^{18}H^7O^3}_{\text{Cinnamate de potasse.}} + H^2.$$

Les bisulfites alcalins produisent avec l'hydrure de cinnamyle des composés cristallisables.

Il existe une combinaison d'iode, d'iodure de potassium et d'hydrure de cinnamyle, qui a pour formule $C^{18}H^8O^2,I^6,KI$. (M. Apjohn.)

Préparation. — L'essence de cannelle du commerce est un mélange de deux corps différents. Pour en retirer l'hydrure de cinnamyle, on doit agiter l'essence du commerce avec un excès d'acide azotique, et décomposer ensuite par l'eau la masse cristalline qui s'est formée.

On peut encore mélanger l'essence du commerce avec une dissolution de bisulfite de potasse ; il se produit un composé solide qui, chauffé en présence de l'acide sulfurique étendu, laisse dégager de l'hydrure de cinnamyle pur. (M. Bertagnini.)

CINNHYDRAMIDE. $C^{54}H^{24}Az^2$.

L'ammoniaque se combine avec l'essence de cannelle et forme un composé, la *cinnhydramide* $C^{54}H^{24}Az^2$, découvert par Laurent. La cinnhydramide est solide, cristalline. Traitée par l'hydrogène sulfuré, cette substance donne le *thiocinnol* $C^{18}H^8S^2$. (M. Cahours.)

ACIDE CINNAMIQUE ANHYDRE. $C^{18}H^7O^3$.

C^{18}	1350,00		77,69
H^7	87,50		5,03
O^3	300,00		17,28
	1737,50		100,00

Cet acide est blanc, cristallin, insoluble dans l'alcool froid, peu soluble dans l'alcool bouillant. Il fond à 127° et s'hydrate rapidement au contact de l'eau bouillante. On l'obtient : 1° en faisant réagir 1 partie d'oxychlorure de phosphore sur 6 parties de cinnamate de soude desséché; 2° en traitant l'oxalate neutre de potasse par le chlorure de cinnamyle. (GERHARDT.)

ACIDE NITROCINNAMIQUE ANHYDRE. $C^{18}H^6(AzO^4)O^3$.

L'acide nitrocinnamique anhydre est très-fusible, peu soluble dans l'éther et fort avide d'humidité. L'alcool le transforme en *éther nitrocinnamique;* l'ammoniaque le convertit en un mélange de nitrocinnamate d'ammoniaque et de *nitrocinnamamide.*

On obtient l'acide nitrocinnamique en traitant le nitrocinnamate de potasse par l'oxychlorure de phosphore. (M. CHIOZZA.)

ACIDE ACÉTOCINNAMIQUE ANHYDRE.

Cet acide est liquide, d'une odeur analogue à celle de l'acide acétobenzoïque. On le produit en attaquant le cinnamate de soude desséché par le chlorure d'acétyle. (GERHARDT.)

ACIDE CINNAMIQUE HYDRATÉ. $C^{18}H^7O^3,HO$.

C^{18}	1350,00		72,97
H^7	87,50		4,72
O^3	300,00		16,21
HO	112,50		6,10
	1850,00		100,00

Cet acide occupe dans la série cinnamique la même place que l'acide benzoïque dans la série benzoïque : il est le produit de l'oxydation de l'hydrure de cinnamyle.

PROPRIÉTÉS. — L'acide cinnamique se dépose d'une dissolution aqueuse en lames nacrées : il cristallise dans l'alcool en prismes très-consistants, peu solubles dans l'eau froide. Cet acide fond à 129° et bout vers 300°. Il présente une certaine analogie avec l'acide benzoïque, avec lequel il

pourrait être facilement confondu, mais s'en distingue en ce qu'il donne de l'essence d'amandes amères, quand on le fait bouillir avec une dissolution d'acide chromique, tandis que l'acide benzoïque n'en produit aucune trace.

L'acide cinnamique, distillé avec la chaux ou la baryte, donne naissance à du *cinnamène*. Lorsqu'on soumet à l'action du chlore un mélange d'acide cinnamique et de soude, on obtient de l'*acide chlorocinnamique* $C^{18}H^{6}ClO^{3},HO$. Si la température venait à s'élever, il se produirait de l'acide chlorobenzoïque $C^{14}H^{4}ClO^{3},HO$.

L'acide azotique fumant change l'acide cinnamique en *acide nitrocinnamique* $C^{18}H^{6}(AzO^{4})O^{3},HO$. Sous l'influence d'un excès d'acide azotique, il se forme de l'acide benzoïque et de l'essence d'amandes amères.

Les corps oxydants, tels que l'acide plombique, l'acide chromique, transforment l'acide cinnamique en essence d'amandes amères et en acide benzoïque. On voit que l'acide cinnamique peut, dans quelques cas, reproduire les corps de la série benzoïque.

L'acide cinnamique, traité par l'acide sulfurique fumant, donne l'*acide sulfocinnamique* $C^{18}H^{7}O^{3},(SO^{3})^{2},HO$. (M. Herzog.)

La potasse en fusion convertit l'acide cinnamique en un mélange d'acétate et de benzoate de potasse.

Lorsqu'on fait agir une dissolution aqueuse d'hypochlorite de chaux sur l'acide cinnamique, il se produit une huile chlorée particulière, d'une odeur aromatique, et qui se colore en rouge au contact de l'acide sulfurique. Cette réaction permet de distinguer facilement l'acide cinnamique des autres acides organiques. (M. Stenhouse.)

Lorsqu'on fait fondre l'acide cinnamique avec un excès d'iode, qu'on fait bouillir la masse brun foncé avec de l'eau jusqu'à ce que tout l'iode libre soit évaporé, on obtient par le refroidissement de l'*acide iodocinnamique* en cristaux incolores. (M. Herzog.)

La réaction des vapeurs de brôme sur le cinnamate d'argent a donné naissance à un *acide bromocinnamique* qui forme avec toutes les bases des sels solubles. (M. Herzog.)

Préparation. — L'acide cinnamique ne se prépare jamais par l'oxydation de l'huile de cannelle. On a découvert dans les baumes de Tolu et du Pérou une substance liquide, la *cinnaméine*, qui se transforme avec la plus grande facilité en acide cinnamique, sous l'influence des alcalis; cette réaction a permis de préparer de grandes quantités d'acide cinnamique, et c'est depuis cette époque que l'étude de l'acide cinnamique a pu être faite d'une manière aussi complète que celle de l'acide benzoïque. (M. Fremy.)

Pour obtenir l'acide cinnamique au moyen du baume du Pérou, on fait chauffer ce baume avec un excès de potasse, qui forme du cinnamate de potasse : la masse est reprise par l'eau, qui dissout le cinnamate de potasse et une petite quantité de résine combinée avec la potasse. On

traite la liqueur bouillante et suffisamment étendue d'eau par un excès d'acide qui précipite la résine, tandis que l'acide cinnamique reste en dissolution dans l'eau bouillante et se dépose en aiguilles blanches et nacrées par le refroidissement. On peut encore préparer facilement l'acide cinnamique, en faisant chauffer le baume du Pérou avec de la chaux, qui forme un résinate de chaux insoluble et du cinnamate de chaux soluble. Ce sel, décomposé par un acide, donne de l'acide cinnamique pur.

CINNAMATES.

L'acide cinnamique est monobasique; les *cinnamates* ont pour formule $MO,C^{18}H^7O^3$.

Les cinnamates alcalins ou alcalino-terreux sont solubles dans l'eau; les autres cinnamates sont insolubles.

Tous les cinnamates, chauffés en présence de l'acide azotique, laissent dégager de l'essence d'amandes amères.

Les cinnamates précipitent en jaune les sels de peroxyde de fer.

L'étude des cinnamates est due, en grande partie, à M. Herzog.

Cinnamate de potasse. $KO,C^{18}H^7O^3,HO$. — Le cinnamate de potasse est cristallin, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il décrépite quand on le chauffe et perd son eau de cristallisation à 120°.

Cinnamate d'ammoniaque. $AzH^3,HO,C^{18}H^7O^3,HO$. — Ce sel est isomorphe avec le cinnamate de potasse. Il est peu soluble dans l'eau et se décompose facilement lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur.

Cinnamate de baryte. $BaO,C^{18}H^7O^3,HO$. — Le cinnamate de baryte est soluble dans l'eau et cristallisable. Ce sel, chauffé à 110°, devient anhydre.

Cinnamate de chaux. $CaO,C^{18}H^7O^3,2HO$. — Le cinnamate de chaux offre l'aspect d'une masse blanche cristalline, qui est peu soluble dans l'eau froide et assez soluble dans l'eau chaude.

Cinnamate de plomb. $PbO,C^{18}H^7O^3$. — Le cinnamate de plomb est cristallin, insoluble dans l'eau, et décomposable par l'alcool.

Cinnamate de cuivre. — Ce sel se précipite en poudre cristalline, d'un blanc bleuâtre, lorsqu'on mélange des dissolutions chaudes de sulfate de cuivre et de cinnamate d'ammoniaque.

Le cinnamate de cuivre, soumis à la distillation, donne du cinnamène.

(M. E. Kopp.)

Cinnamate d'argent. $AgO,C^{18}H^7O^3$. — Ce sel est blanc et insoluble dans l'eau.

ÉTHERS CINNAMIQUES.

L'*éther cinnamique de l'alcool* $C^4H^5O,C^{18}H^7O^3$ est liquide, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Il bout à 162°; sa densité, prise à 0°, est égale à 1,26. Les alcalis le dédoublent en alcool et en acide cinnamique. Lorsqu'on le traite par l'acide azotique, il se transforme en *éther nitrocinnamique*. (M. E. Kopp.)

On obtient l'éther cinnamique en distillant, à plusieurs reprises, un mélange formé de 4 parties d'alcool absolu, 2 parties d'acide cinnamique et 1 partie d'acide sulfurique.

L'*éther cinnamique de l'esprit de bois*, ou *cinnamate de méthylène*, $C^2H^3O,C^{18}H^7O^3$, est oléagineux, incolore, d'une odeur aromatique très-agréable. Il bout à 141°. Sa densité est égale à 1,106. Pour l'obtenir, on fait passer un courant de gaz chlorhydrique à travers une dissolution d'acide cinnamique dans l'esprit de bois, et lorsque la liqueur est saturée, on y ajoute de l'eau, qui précipite le cinnamate de méthylène. (M. E. Kopp.)

ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE SUR L'ACIDE CINNAMIQUE.

CHLORURE DE CINNAMYLE. $C^{18}H^7O^2,Cl$.

C^{18}	1350,00		64,88
H^7	87,50		4,20
O^2	200,00		9,61
Cl	443,20		21,31
	2080,70		100,00

L'acide cinnamique, soumis à l'action du perchlorure de phosphore, donne du *chlorure de cinnamyle* et de l'oxychlorure de phosphore.

Le chlorure de cinnamyle est un liquide légèrement ambré, bouillant entre 260° et 262°. Sa densité est 1,207 à la température de 16°. Exposé au contact de l'air humide, il s'altère promptement en donnant de l'acide chlorhydrique et des cristaux d'acide cinnamique.

Lorsqu'on verse de l'alcool sur le chlorure de cinnamyle, il se forme de l'*éther cinnamique*. Traité par le gaz ammoniac, le chlorure de cinnamyle donne une substance blanche, la *cinnamamide* $C^{18}H^7O^2AzH^2$, soluble dans l'eau, et se déposant, par le refroidissement, sous forme d'aiguilles déliées. Le chlorure de cinnamyle produit, par son contact avec l'aniline, une substance solide, soluble dans l'alcool à chaud, fusible à une température peu élevée, volatile sans décomposition : c'est la *cinnanilide* $C^{30}H^{13}AzO^2$. En faisant réagir le chlorure de cinnamyle sur le cinnamate de soude desséché, on obtient l'acide cinnamique anhydre.

Le chlorure de cinnamyle forme avec l'anisidine nitrée un composé cristallisable de couleur jaune, qui a pour formule $C^{32}H^{14}Az^2O^8$. Ce composé a reçu le nom de *cinnamonitraniside*.

Enfin, distillé avec du cyanure de potassium, le chlorure de cinnamyle donne le *cyanure de cinnamyle* $C^{18}H^7O^2Cy$. (M. Cahours.)

ACIDE CHLOROCINNAMIQUE. $C^{18}H^6ClO^3,HO$.

L'acide chlorocinnamique forme des aiguilles brillantes, inodores, fusibles et volatiles. Sa vapeur excite la toux. Il est peu soluble dans l'eau froide et entre en fusion dans l'eau bouillante. On l'obtient : 1° en soumettant à l'action du chlore un mélange d'acide cinnamique et de soude caustique (M. E. Kopp) ; 2° en traitant la chlorostyracine par la potasse.

Les chlorocinnamates sont généralement solubles dans l'eau et cristallisables. (M. Toel.)

ACIDE NITROCINNAMIQUE HYDRATÉ. $C^{18}H^6(AzO^4)O^3,HO$.

Cet acide est blanc, cristallin, presque insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool. Il fond à 270° environ et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline; si on le chauffe au-dessus de 270°, il se décompose. On le prépare en triturant dans un vase bien refroidi l'acide cinnamique avec de l'acide azotique pur. La masse ainsi obtenue est lavée à l'eau froide afin d'enlever l'excès d'acide azotique dont elle est imprégnée ; on la dissout ensuite dans l'alcool bouillant, qui dépose, par le refroidissement, de petits cristaux d'acide nitrocinnamique hydraté. (M. Mitscherlich.)

Les nitrocinnamates ont pour formule générale : $MO,C^{18}H^6(AzO^4)O^3$. Les sels à base d'alcali sont solubles dans l'eau ; ils détonent lorsqu'on les chauffe, et précipitent les dissolutions d'argent et de plomb.

L'*éther nitrocinnamique* $C^4H^5O,C^{18}H^6(AzO^4)O^3$ s'obtient en faisant bouillir pendant quelques heures un mélange d'acide nitrocinnamique et d'alcool aiguisé d'acide sulfurique. Cet éther est solide; il cristallise en beaux prismes incolores, qui sont fusibles et solubles dans l'alcool. L'ammoniaque le convertit en *nitrocinnamamide* $C^{18}H^6(AzO^4)O^2AzH^2$. (M. Chiozza.)

L'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'acide nitrocinnamique donne un corps nouveau, le *carbostyryle* $C^{18}H^7AzO^2$.

Le carbostyryle présente l'aspect d'aiguilles incolores et soyeuses, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il est fusible et volatil.

L'oxyde d'argent forme avec le carbostyryle une combinaison insoluble dans l'eau et décomposable par les acides. (M. Chiozza.)

ACIDE SULFOCINNAMIQUE. $C^{18}H^{7}O^{3},(SO^{3})^{2},HO$.

Cet acide est cristallisable, soluble dans l'eau et dans l'alcool; il précipit les dissolutions de chlorure de baryum, d'acétate de plomb et d'azotate d'argent. Pour l'obtenir, on dissout 1 partie d'acide cinnamique dans 10 ou 12 parties d'acide sulfurique fumant; la liqueur est saturée par du carbonate de baryte. On filtre; il reste en dissolution du sulfocinnamate de baryte. Ce sel, traité par l'acétate de plomb, se convertit en sulfocinnamate de plomb. En décomposant le sulfocinnamate de plomb par l'hydrogène sulfuré, on met en liberté l'acide sulfocinnamique.

(M. Herzog.)

CHOLESTÉRINE. — ALCOOL CHOLESTÉRIQUE. $C^{52}H^{44}O^{2}$.

C^{52}	3900,00	.....	83,87
H^{44}	550,00	.....	11,83
O^{2}	200,00	.....	4,30
	4650,00		100,00

La cholestérine, ou alcool cholestérique, découverte dans les calculs biliaires à la fin du siècle dernier, a été retrouvée depuis dans la plupart des liquides de l'économie humaine. Elle est remarquable par sa belle cristallisation. Ses propriétés sont analogues à celles des graines et des résines.

M. Chevreul, qui a fait la première analyse de la cholestérine, lui a trouvé pour sa composition élémentaire des nombres correspondant à la formule $C^{26}H^{22}O$. Cette formule s'accorde aussi avec une analyse faite par M. Payen. On admet aujourd'hui généralement la formule $C^{52}H^{44}O^{2}$, à l'aide de laquelle on explique mieux les réactions de cette substance.

Propriétés. — La cholestérine est blanche, insipide, inodore, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, mais très-soluble dans l'alcool bouillant, qui la laisse déposer, en se refroidissant, sous formes de belles lames cristallines, douces au toucher, fusibles à 137°.

(M. Chevreul.)

La cholestérine est soluble dans l'éther, dans l'esprit de bois, dans l'essence de térébenthine et dans l'eau de savon. Les corps gras neutres peuvent aussi la dissoudre. Elle résiste à l'action des alcalis concentrés et bouillants; mais la chaux la détruit vers 250°, en dégage de l'hydrogène, et la transforme en une matière grasse amorphe, presque insoluble dans l'alcool.

Une dissolution de cholestérine dans un mélange de 2 volumes d'alcool et de 1 volume d'éther laisse déposer, par une évaporation spontanée, des cristaux feuilletés, transparents, d'hydrate de cholestérine $(C^{26}H^{22}O)^{3},2HO$. Ces cristaux perdent toute leur eau vers 100°.

La cholestérine est attaquée par le chlore et par le brôme, qui lui enlèvent de l'hydrogène à l'état d'acide chlorhydrique ou bromhydrique, et produisent des composés chlorés ou bromés dans lesquels l'hydrogène éliminé se trouve remplacé par une quantité équivalente de chlore ou de brôme. La combinaison la plus chlorée a pour formule $C^{26}H^{18}Cl^{4}O$.

La cholestérine se sublime sans altération à 300°. Si on la chauffe davantage, elle se décompose en donnant divers produits huileux et un corps solide d'un aspect velouté. Quand on la distille dans une cornue, elle donne un résidu de charbon et un liquide oléagineux, neutre, insoluble dans la potasse, et dont une seconde distillation avec l'eau sépare une huile volatile présentant une odeur agréable de géranium.

Lorsqu'on ajoute peu à peu de l'acide sulfurique concentré dans un mélange de cholestérine et d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau et légèrement chauffé, la cholestérine devient molle et d'un rouge foncé ; elle se décompose en perdant tout son oxygène à l'état d'eau, et se change, sans dégagement de gaz, en trois carbures d'hydrogène qu'on peut séparer de l'acide sulfurique en les lavant avec de l'eau, dans laquelle ils sont insolubles.

Ces carbures sont facilement cristallisables et se font remarquer, comme la cholestérine dont ils dérivent, par un point de fusion très-élevé. L'un fond à 127°, l'autre à 255°, et le troisième à 240°. Ce dernier carbure produit facilement de l'acide cholestérique par l'action de l'acide azotique.

Les combinaisons de la cholestérine avec les acides stéarique, benzoïque, butyrique, acétique, peuvent être obtenues en chauffant la cholestérine avec ces acides, à 200°, pendant quelques heures, dans des tubes scellés à la lampe : elles peuvent être purifiées en profitant, d'une part, de leur neutralité et de leur résistance à la saponification, qui permet de les séparer de l'excès d'acide non combiné ; et, d'autre part, en partant de la grande solubilité de la cholestérine libre dans l'alcool bouillant, opposée à la solubilité faible, ou même presque nulle, de ses éthers dans le même dissolvant. Les méthodes propres à obtenir chacun de ces composés seront décrites lorsqu'il sera question de leur histoire particulière.

Les éthers cholestériques sont solides et cristallisables, plus fusibles que la cholestérine, plus ou moins solubles dans l'éther, très-peu solubles dans l'alcool bouillant et presque insolubles dans l'alcool froid, tout à fait insolubles dans l'eau. Leurs propriétés physiques, aspect, viscosité, phénomènes relatifs à la fusibilité, etc., sont intermédiaires entre celles des cires proprement dites et celles des résines.

Les éthers cholestériques peuvent être représentés par la combinaison de 1 équivalent d'acide et de 1 équivalent de cholestérine avec séparation de 2 équivalents d'eau. Ils sont neutres et n'agissent point sur la teinture de tournesol dissoute dans l'alcool bouillant. Ces éthers, traités à 100° par les alcalis dissous dans l'eau, résistent beaucoup plus

longtemps que les corps gras neutres et se comportent à cet égard à peu près comme le blanc de baleine ; cependant, au bout de huit à dix jours d'action des alcalis hydratés à 100°, ces éthers se résolvent complétement en cholestérine et en acide qui demeure uni à l'alcali. Ces éthers, soumis à l'action de la chaleur, fondent, puis se décomposent en dégageant une odeur aromatique caractéristique, et en régénérant partiellement l'acide qui a concouru à leur formation ; ils se résolvent finalement ainsi en produits volatils et en charbon qui demeure en petite quantité dans le vase distillatoire.

Les éthers cholestériques, traités à froid par l'acide sulfurique concentré, se colorent en jaune orangé ; si, au bout de quelque temps, on ajoute une petite quantité d'eau, puis de solution iodée, il arrive souvent que la masse, examinée au microscope, manifeste par places une coloration bleuâtre, analogue à celle de la cholestérine soumise aux mêmes agents.

ÉTAT NATUREL. — La cholestérine se rencontre en abondance dans le cerveau, les nerfs, la bile et le foie ; elle existe aussi dans le sang et dans le jaune d'œuf.

PRÉPARATION. — Les calculs de la vésicule du foie, qui portent le nom de *calculs biliaires*, sont formés de cholestérine à peu près pure. Ces calculs, traités par l'alcool bouillant et un peu de charbon animal, donnent de la cholestérine pure.

On retire la cholestérine du cerveau en traitant la matière cérébrale par l'éther, additionnant l'extrait éthéré d'une dissolution alcoolique de potasse, faisant bouillir le mélange et l'abandonnant au refroidissement. Il se dépose de la cholestérine, du cérébrate et du phosphate de potasse. Le dépôt, traité par l'éther, cède la cholestérine à ce dissolvant.

(COUERBE, M. FREMY.)

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LA CHOLESTÉRINE.

ACIDE CHOLESTÉRIQUE. $C^8H^4O^4,HO$.

C^8	600,00		51,61
H^4	50,00		4,30
O^4	400,00		34,40
HO	112,50		9,69
	1162,50		100,00

L'acide azotique bouillant convertit la cholestérine en un mélange formé d'acide choloïdanique, d'une matière résineuse et d'un acide nouveau, qui a reçu le nom d'*acide cholestérique*.

PROPRIÉTÉS. — L'acide cholestérique est solide, incristallisable, très-

soluble dans l'eau et dans l'alcool, déliquescent, d'une saveur acide, amère et astringente. Il est détruit par la distillation.

Les cholestérates alcalins et terreux sont solubles et incristallisables. Les cholestérates métalliques proprement dits sont presque tous insolubles, et ont pour formule générale $MO,C^8H^4O^4$.

PRÉPARATION. — On obtient l'acide cholestérique en faisant réagir à plusieurs reprises, dans un appareil distillatoire, l'acide azotique faible sur la cholestérine. Il se produit une masse résinoïde d'un brun jaunâtre, qui se dissout lentement par l'ébullition avec un excès d'acide azotique. La liqueur, suffisamment concentrée dans la cornue, laisse un résidu gommeux et acide qui contient une très-grande quantité d'acide cholestérique mêlé à de l'acide choloïdanique et à une matière résineuse. Ce résidu refroidi présente deux couches, dont l'une, supérieure, légère, est formée par un corps cristallin, l'*acide choloïdanique ;* l'autre, liquide, épaisse, d'un jaune brun, d'une saveur amère, consiste principalement en acide cholestérique. On filtre le mélange sur du verre pilé, qui retient l'acide choloïdanique et laisse passer le liquide visqueux. Ce liquide, mis en contact avec de l'eau, se sépare d'une résine insoluble, et donne, après plusieurs évaporations et traitements successifs par l'eau, une eau mère qui ne contient plus que de l'acide cholestérique et de l'acide oxalique. On combine ces deux acides avec l'oxyde d'argent, et l'on traite ces deux sels, préalablement lavés à froid, par l'eau bouillante, qui laisse l'oxalate d'argent et dissout le cholestérate de la même base : ce sel se dépose par le refroidissement en une masse cristalline, dont on retire l'acide cholestérique à l'aide de l'hydrogène sulfuré.

ÉTHER CHOLESTÉROCHLORHYDRIQUE. — CHOLESTÉRINE CHLORHYDRIQUE.

La cholestérine chlorhydrique se prépare en chauffant à 100°, dans un tube scellé, pendant huit à dix heures, la cholestérine avec l'acide chlorhydrique en solution aqueuse saturée à froid. Le tube est ouvert au bout de ce temps : le composé produit est lavé à grande eau, puis dissous dans l'éther, et la liqueur est agitée avec une solution alcaline faible. La cholestérine chlorhydrique est obtenue par l'évaporation de l'éther sous forme d'une résine transparente.

ÉTHER CHOLESTÉROACÉTIQUE. — CHOLESTÉRINE ACÉTIQUE. $C^{56}H^{46}O^4$.

La cholestérine acétique résulte de la combinaison de l'acide acétique avec la cholestérine. Elle peut aisément être privée de l'acide acétique excédant ; mais la cholestérine libre ne peut pas en être facilement séparée, parce que la cholestérine acétique est notablement soluble dans

l'alcool bouillant. Elle régénère l'acide acétique et la cholestérine lorsqu'on la décompose par les alcalis.

ÉTHER CHOLESTÉROBENZOÏQUE. — CHOLESTÉRINE BENZOÏQUE. $C^{66}H^{48}O^{4}$.

La cholestérine benzoïque est une substance neutre, cristallisée en petites paillettes blanches, légères, brillantes et micacées, assez solubles dans l'éther, très-peu solubles dans l'alcool bouillant : les cristaux, examinés au microscope, présentent l'aspect de grandes lamelles analogues à celles de la cholestérine libre, mais un peu plus épaisses et d'apparence rectangulaire, tandis que les lamelles de la cholestérine sont obliquangles d'une manière très-marquée.

La cholestérine benzoïque, soumise à l'action de la chaleur, fond entre 125° et 130°. Lorsqu'elle est chauffée fortement sur une lame de platine, elle dégage une odeur spéciale, aromatique sans être agréable, puis elle brûle avec une flamme fuligineuse sans laisser de charbon. Si l'on opère sans précaution, ou sur une quantité un peu plus forte, elle fournit, entre autres produits, un sublimé d'acide benzoïque.

La cholestérine benzoïque, traitée par la chaux éteinte et par l'eau à 100°, se décompose très-lentement et finit par se résoudre en acide benzoïque et en cholestérine.

La cholestérine benzoïque se prépare en chauffant la cholestérine avec l'acide benzoïque à 200° pendant huit à dix heures.

Le tube renferme alors un mélange de cholestérine benzoïque, d'acide benzoïque libre et de cholestérine libre.

Pour éliminer l'acide benzoïque excédant, on broie le contenu du tube avec une dissolution de carbonate de potasse, de façon à obtenir un mélange aussi exact que possible; puis on introduit le tout dans une éprouvette et l'on agite avec de l'éther. Lorsque ce dernier s'est séparé à la surface sous la forme d'une couche qui surnage, on en prélève quelques gouttes avec une pipette ; on les introduit dans un tube, et on les agite avec une trace de teinture de tournesol bleu et un peu d'eau ; la teinture ne doit pas être rougie : ce résultat est du reste difficile à atteindre, parce que le benzoate acide de potasse formé tout d'abord est insoluble dans une solution concentrée de carbonate de potasse, ce qui entrave la neutralisation, et ne peut être obtenu que par une agitation très-prolongée, et surtout avec le concours d'un fragment de potasse caustique.

L'éther est ensuite décanté, filtré, mis en digestion sur du noir animal et évaporé. Le résidu est formé d'un mélange de cholestérine benzoïque et de cholestérine libre auxquelles viennent se joindre parfois quelques traces de benzoate de potasse. Ce mélange est traité par huit à dix fois son poids d'alcool bouillant, qui dissout aisément les deux derniers

corps, mais agit à peine sur la cholestérine benzoïque. On décante l'alcool bouillant et on le sépare de cette combinaison qui demeure insoluble sans perdre l'état solide. On réitère quatre ou cinq fois ces traitements alcooliques, et l'on fait cristalliser de nouveau la cholestérine benzoïque dans l'alcool bouillant. (M. BERTHELOT.)

ALCOOL ANISIQUE. $C^{16}H^{10}O^4$.

L'alcool anisique est le premier exemple d'une classe nouvelle d'alcools contenant dans leurs molécules une quantité d'oxygène double de celle des alcools antérieurement étudiés.

L'alcool anisique s'obtient en mélangeant l'hydrure d'anisyle avec trois fois son volume d'une solution alcoolique de potasse à 7° Réaumur; il se manifeste bientôt une réaction accompagnée d'un dégagement de chaleur; il se produit de l'anisate de potasse en quantité telle que la liqueur se prend en une bouillie épaisse. Au bout de dix à douze heures, on distille l'alcool au bain-marie, on délaye le résidu dans l'eau et l'on agite la liqueur avec de l'éther qui en extrait l'alcool anisique. Ce produit reste sous la forme d'une huile brune après l'évaporation de l'éther. Soumis à la distillation, il passe, vers 260°, sous la forme d'une huile brune qui se prend bientôt à une basse température en une masse cristalline. L'alcool anisique ainsi préparé renferme souvent de l'hydrure d'anisyle, dont on le débarrasse en le traitant par une petite quantité de potasse alcoolique, en le distillant dans un courant d'acide carbonique et en exprimant la masse cristalline entre des feuilles de papier. L'alcool anisique pur distille sans altération de 248° à 250°. Complétement privé d'eau, il fond à 23°, et à une température plus basse quand il est humide. Il cristallise en aiguilles blanches et brillantes. Il est plus dense que l'eau; son odeur est faiblement spiritueuse, douceâtre; sa saveur est brûlante et rappelle celle de l'essence d'anis. Inaltérable à l'air, à la température ordinaire, l'alcool anisique en absorbe l'oxygène lorsqu'il est près de son point d'ébullition, et se convertit en hydrure d'anisyle. Les réactifs oxydants le transforment avec une grande facilité en hydrure d'anisyle et en acide anisique. Au contact du noir de platine, l'alcool anisique développe bientôt l'odeur de l'hydrure d'anisyle. Au bout de quelques jours, il se trouve transformé entièrement en acide anisique. L'acide azotique étendu lui fait également éprouver ces deux oxydations successives.

Le potassium décompose l'alcool anisique liquide en dégageant de l'hydrogène; cette réaction devient très-énergique lorsqu'on chauffe; la combinaison formée se dissout à chaud dans la liqueur jaune, qui se prend par le refroidissement en une masse butyreuse.

L'acide sulfurique et l'acide phosphorique anhydre convertissent l'alcool anisique en une masse rougeâtre résineuse. Le chlorure de zinc

exerce à chaud une action très-énergique; il se forme de l'eau qui s'unit au chlorure, et une liqueur oléagineuse qui surnage et qui se prend par le refroidissement en une masse dure et vitreuse, insoluble dans l'eau et dans l'alcool, soluble dans le sulfure de carbone et fusible à 100° seulement.

Le gaz chlorhydrique est absorbé avec dégagement de chaleur par l'alcool anisique, et, au bout de quelque temps, la liqueur se trouble et se sépare en deux couches. La couche inférieure est une dissolution aqueuse d'acide chlorhydrique, et la couche supérieure est l'*éther aniso-monochlorhydrique.*

Si l'on mélange cet éther avec une solution alcoolique concentrée d'ammoniaque, et si l'on abandonne le mélange à lui-même dans un flacon bouché pendant vingt-quatre heures, il se produit un dépôt blanc qui est recueilli sur un filtre. Ce dépôt se compose de sel ammoniac et d'une substance blanche amorphe, insoluble dans l'eau, très-peu soluble dans l'alcool bouillant et moins soluble encore dans l'alcool froid. La solution alcoolique filtrée donne par l'évaporation un résidu cristallin, souillé par une matière huileuse. Ce résidu, lavé avec de l'éther, laisse un mélange d'hydrochlorates d'*anisamine primaire* et d'*anisamine secondaire.*

La séparation des deux sels est basée sur leur différence de solubilité dans l'eau. La dissolution bouillante de ces sels laisse cristalliser par le refroidissement l'hydrochlorate d'anisamine secondaire en lames nacrées.

(MM. Cannizaro et Bertagnini.)

ALDÉHYDE ANISIQUE. — HYDRURE D'ANISYLE. $C^{16}H^8O^4 = C^{16}H^7O^4,H.$

C^{16}	1200,00	.....	70,58
H^8	100,00	.....	5,88
O^4	400,00	.....	23,54
	1700,00		100,00

Propriétés. — Ce corps présente quelque analogie avec l'hydrure de benzoyle (essence d'amandes amères); il se transforme en acide anisique sous l'influence de l'oxygène ou des composés oxygénants :

$$\underbrace{C^{16}H^8O^2}_{\text{Hydrure d'anisyle.}} + O^4 = \underbrace{C^{16}H^7O^5,HO.}_{\text{Acide anisique.}}$$

L'hydrure d'anisyle pur est un liquide pesant, d'une densité égale à 1,09, d'une odeur aromatique, d'une saveur brûlante, peu soluble dans l'eau; l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions. Il bout entre 253° et 255°.

L'ammoniaque caustique le transforme, par un contact prolongé, en *anishydramide* $C^{48}H^{24}Az^2O^6$.

L'anishydramide est solide, incolore, insoluble dans l'eau, soluble à chaud dans l'alcool et l'éther.

Sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, l'anishydramide se convertit en *thianisylol* $C^{18}H^{8}S^{2}O^{2}$.

L'anishydramide, chauffée pendant deux heures environ, à la température de 170°, se change en une base organique nouvelle, l'*anisine* $C^{48}A^{24}Az^{2}O^{6}$. (M. Cahours.)

L'anisine est isomérique avec l'anishydramide. Elle cristallise en prismes incolores, d'une saveur amère, peu solubles dans l'eau, dans l'éther, assez solubles dans l'alcool. Elle forme avec les acides des sels cristallisables. On a analysé :

Le chlorhydrate d'anisine..... $C^{48}H^{24}Az^{2}O^{6},HCl,2\frac{1}{2}HO$.
Le chloroplatinate d'anisine..... $C^{48}H^{24}Az^{2}O^{6},HCl,PtCl^{2}$.
(M. Bertagnini.)

L'hydrure d'anisyle produit avec les bisulfites alcalins des combinaisons cristallisables. (M. Bertagnini.)

Préparation. — Pour obtenir l'hydrure d'anisyle, on attaque l'essence d'anis par l'acide azotique étendu : il se produit un mélange huileux d'hydrure d'anisyle et d'acide anisique. On lave ce mélange avec une dissolution faible de potasse, puis on le rectifie dans une atmosphère d'acide carbonique.

CHLORURE D'ANISYLE. $C^{16}H^{7}O^{4},Cl$.

C^{16}.....	1200,00	.....	56,31
H^{7}.....	87,50	.....	4,10
O^{4}.....	400,00	.....	18,77
Cl.....	443,20	.....	20,82
	2130,70		100,00

Le chlore transforme l'hydrure d'anisyle en chlorure d'anisyle. Ce corps se produit encore par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide anisique. Le chlorure d'anisyle est liquide, incolore; son odeur est très-forte. Sa densité est 1,261, à la température de 15°. Il bout à 262°. Au contact de l'air humide, il se décompose en acide chlorhydrique et en *acide anisique*. L'alcool le convertit en *éther anisique;* l'esprit de bois en *anisate de méthylène;* l'ammoniaque en *anisamide* $C^{16}H^{7}O^{4}Az^{2}$, et l'aniline en *anisanilide* $C^{28}H^{13}AzO^{4}$. (M. Cahours.)

BROMURE D'ANISYLE. $C^{16}H^{7}O^{4},Br$.

Le bromure d'anisyle se produit par l'action du brôme sur l'hydrure d'anisyle. Il est solide, cristallise en aiguilles blanches, soyeuses : il est volatil sans décomposition. (M. Cahours.)

ACIDE ANISIQUE. $C^{16}H^7O^5,HO$.

C^{16}	1200,00		63,15
H^7	87,50		4,60
O^5	500,00		26,31
HO	112,50		5,94
	1900,00		100,00

Cet acide est le produit de l'oxydation de l'hydrure d'anisyle.

PROPRIÉTÉS.—L'acide anisique ressemble beaucoup à l'acide benzoïque ; il cristallise en aiguilles incolores et satinées, fusibles à 175° et volatiles sans décomposition, peu solubles dans l'eau froide, plus solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'alcool et l'éther.

Les anisates correspondent aux benzoates, cinnamates et salicylates.

Les anisates alcalins et terreux sont solubles et cristallisables ; ceux de plomb, de mercure et d'argent sont insolubles dans l'eau à froid, mais se dissolvent en petite quantité dans l'eau bouillante.

PRÉPARATION. — On prépare l'acide anisique : 1° en faisant réagir la potasse en fusion sur l'hydrure d'anisyle : il se dégage de l'hydrogène et il se forme de l'anisate de potasse ; 2° en attaquant l'hydrure d'anisyle par l'acide azotique. La liqueur dépose en se refroidissant un mélange de nitraniside et d'acide anisique. On traite ce mélange par l'ammoniaque : il se produit de l'anisate d'ammoniaque. On purifie ce sel, puis on le convertit en anisate de plomb que l'on décompose par l'hydrogène sulfuré.

Les essences de badiane et d'estragon, traitées par l'acide azotique, donnent également de l'acide anisique. (M. CAHOURS.)

ÉTHER ANISIQUE. $C^4H^5O,C^{16}H^7O^5$.

L'éther anisique est liquide, incolore, d'une odeur analogue à celle de l'essence d'anis, d'une saveur chaude et aromatique. Il est plus pesant que l'eau et bout à la température de 250° à 255°. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

On l'obtient en faisant passer de l'acide chlorhydrique sec à travers une dissolution d'acide anisique dans l'alcool absolu.

ÉTHER MÉTHYLANISIQUE. — ANISATE DE MÉTHYLÈNE. $C^2H^3O,C^{16}H^7O^5$.

Cet éther cristallise en larges écailles blanches et brillantes, fusibles entre 46° et 47° ; il bout à une température élevée et distille sans altération. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Son odeur est suave, sa saveur chaude et brûlante. On le produit en soumet-

tant à la distillation un mélange formé de 2 parties d'esprit de bois anhydre, 1 partie d'acide anisique cristallisé et 1 partie d'acide sulfurique concentré.

ACIDE CHLORANISIQUE. $C^{16}H^6ClO^5,HO$.

Sous l'influence du chlore, l'acide anisique donne l'*acide chloranisique* $C^{16}H^6ClO^5,HO$ qui cristallise en aiguilles fines, d'un grand éclat.

L'acide chloranisique est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther : il fond à 176° et distille sans altération. Il forme avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des sels cristallisables. Cet acide chloré produit un éther solide et cristallin $C^4H^5O,C^{16}H^6ClO^5$, que l'on peut obtenir aussi par l'action du chlore sec sur l'éther anisique pur. On connaît également un *éther chloranisique de l'esprit de bois* $C^2H^3O,C^{16}H^6ClO^5$.

(M. Laurent, M. Cahours.)

ACIDE BROMANISIQUE. $C^{16}H^6BrO^5,HO$.

Cet acide se forme par l'action directe du brôme sur l'acide anisique. Il cristallise en aiguilles blanches, très-brillantes, fusibles à 204° environ. L'eau n'en dissout qu'une faible proportion. Il se dissout dans l'éther et l'alcool. Il forme un *éther bromanisique* $C^4H^5O,C^{16}H^6BrO^5$, et un *éther bromanisique de l'esprit de bois* $C^2H^3O,C^{16}H^6BrO^5$, qui sont solides et cristallisables. L'acide bromanisique, distillé avec de la chaux vive, donne le *bromanisol* $C^{14}H^7BrO^2$. (M. Laurent, M. Cahours.)

ACIDE NITRANISIQUE. $C^{16}H^6(AzO^4)O^5,HO$.

L'acide anisique, traité par l'acide azotique, donne un acide solide et cristallisable qui a pour formule $C^{16}H^6(AzO^4)O^5,HO$, et que l'on a nommé *acide nitranisique*. L'acide nitranisique est très-peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool. Il s'éthérifie facilement en présence de l'alcool et de l'éther chlorhydrique, et forme un éther solide et cristallisable qui a pour formule $C^4H^5O,C^{16}H^6(AzO^4)O^5$.

L'*éther nitranisique* fond entre 98° et 100° : il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. On connaît aussi un *éther nitranisique de l'esprit de bois* $C^2H^3O,C^{16}H^6(AzO^4)O^5$.

L'acide nitranisique est vivement attaqué par le perchlorure de phosphore à l'aide de la chaleur; il se produit de l'oxychlorure de phosphore, ainsi qu'un liquide d'un jaune foncé, bouillant à une température très-élevée, se décomposant à l'air en acide chlorhydrique et en acide nitranisique ; ce liquide donne naissance à de l'éther nitranisique par son contact avec l'alcool. (M. Cahours.)

L'action de l'amalgame de sodium sur l'acide nitranisique en dissolution alcaline fournit, lorsqu'on acidule ensuite la liqueur, une substance colorée. Celle-ci, redissoute dans l'ammoniaque, donne, par l'action

du chlorure de baryum, un précipité rouge d'un sel de baryte qui n'a pas encore été étudié. La liqueur, abandonnée à elle-même dans un flacon bouché, fournit des cristaux jaunes d'un autre sel de baryte qui, à 120°, perdent leur eau de cristallisation et deviennent rouges.

L'acide correspondant à ce sel est jaunâtre, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther : il ne réduit pas l'argent de ses dissolutions.

(M. P. ALEXEJEFF.)

ACIDE ANISAMIQUE.

L'acide anisamique résulte de la réduction du nitranisate d'ammoniaque par l'hydrogène sulfuré.

Une dissolution aqueuse de nitranisate d'ammoniaque, étant saturée d'acide sulfhydrique, est promptement réduite, surtout si l'on a soin d'élever un peu la température. On obtient de la sorte un dépôt de soufre dont le volume augmente lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition; celle-ci retient en dissolution de l'anisamate d'ammoniaque dont on peut isoler l'acide en concentrant assez fortement la dissolution et en la traitant par un léger excès d'acide acétique. Ce dernier détermine la formation d'un abondant précipité, de couleur brunâtre, qu'on jette sur un filtre et qu'on lave à l'eau distillée. Les lavages étant terminés, on dessèche le précipité, d'abord sur du papier buvard, puis à l'étuve; on le dissout enfin dans l'alcool bouillant qui le laisse déposer en grande partie par le refroidissement; le reste se sépare par l'évaporation spontanée. Les cristaux étant comprimés entre des doubles de papier joseph et soumis à de nouvelles cristallisations, se présentent sous la forme de beaux prismes, durs, de couleur ambrée : ce produit n'a pas été obtenu entièrement incolore.

L'acide anisamique ainsi préparé fond, à une température peu élevée, en un liquide limpide qui, par le refroidissement, se prend en une masse cristalline. Une température plus élevée le décompose partiellement.

L'eau le dissout en faible quantité. L'alcool et l'éther le dissolvent assez bien, surtout à chaud, et l'abandonnent en beaux cristaux.

L'acide anisamique se dissout avec la plus grande facilité dans les liqueurs alcalines et dans les acides, avec lesquels il forme des combinaisons définies qui, pour la plupart, cristallisent bien.

L'acide anisamique, distillé sur un excès de baryte ou de potasse caustique, se dédouble en formant de l'anisidine qui se dégage et de l'acide carbonique qui s'unit à la base alcaline; cette réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$C^{16}H^{9}AzO^{6} + 2BaO = 2(CO^{2},BaO) + C^{14}H^{9}AzO^{2}.$$

Le produit de la distillation, traité par un excès d'acide chlorhydrique, donne un sel cristallisable qui se dissout facilement dans l'alcool. Une dissolution de bichlorure de platine, ajoutée à ce chlorhydrate, donne

un précipité qui se redissout à la température de l'ébullition et se dépose en beaux cristaux par le refroidissement.

L'acide anisamique, dissous dans un excès d'acide azotique de concentration moyenne, est décomposé par un courant de bioxyde d'azote; il se dégage de l'azote, tandis qu'il se forme un acide cristallisable exempt d'azote. Cette réaction est entièrement semblable à celle que fournissent les acides benzamique et cuminamique.

L'acide anisamique offre donc un ensemble de propriétés qui le place à côté de l'acide benzamique et de ses homologues.

CHLORHYDRATE D'ACIDE ANISAMIQUE.

L'acide chlorhydrique forme avec l'acide anisamique une combinaison assez soluble, même à froid, mais à peine soluble dans l'acide chlorhydrique : aussi, lorsqu'on verse de l'acide chlorhydrique dans une dissolution aqueuse de chlorhydrate anisamique, la combinaison se sépare-t-elle presque complétement à l'état cristallin. Le chlorhydrate anisamique se dissout assez bien dans l'alcool bouillant, et s'en sépare par le refroidissement sous la forme d'aiguilles blanches et déliées.

L'éther ne le dissout qu'en très-faible proportion.

CHLOROPLATINATE D'ACIDE ANISAMIQUE.

Le bichlorure de platine forme avec le chlorhydrate anisamique un composé qui se sépare par une évaporation lente de sa dissolution alcoolique en beaux prismes de couleur brunâtre. Si l'évaporation est plus rapide, il se dépose sous la forme d'aiguilles jaune d'or, très-minces, réunies en aigrettes.

L'alcool et l'eau le dissolvent assez bien sous l'influence de la chaleur.

SULFATE D'ACIDE ANISAMIQUE.

L'acide sulfurique forme avec l'acide anisamique un composé qui se dissout très-bien dans l'alcool bouillant et s'en sépare par le refroidissement sous la forme de belles aiguilles soyeuses. Ce composé se dissout facilement dans l'eau : sa saveur est sucrée.

AZOTATE D'ACIDE ANISAMIQUE.

L'acide azotique forme avec l'acide anisamique une combinaison que l'eau pure et l'alcool dissolvent en abondance à la température de leur ébullition. La solubilité de ce produit diminue notablement si l'on ajoute de l'acide azotique au dissolvant. Lors donc qu'on dissout l'acide anisamique dans un excès d'acide azotique à chaud et qu'on abandonne la dissolution à un refroidissement lent, l'azotate anisamique cristallise sous la forme de beaux prismes réunis en faisceaux qui acquièrent quelquefois un volume assez considérable. (M. CAHOURS.)

ANISAMATE ÉTHYLIQUE.

L'éther anisamique peut être préparé en réduisant l'éther nitranisique par l'hydrogène sulfuré.

L'éther nitranisique en dissolution alcoolique est promptement réduit par le sulfhydrate d'ammoniaque, de la même manière que l'acide nitranisique lui-même, en se transformant en éther anisamique. La dissolution, concentrée par une douce chaleur, laisse déposer un abondant précipité de soufre qu'on sépare par filtration. La liqueur, étant évaporée, donne une huile épaisse qui se concrète au bout de quelque temps en cristallisant. Ce passage à l'état solide ne s'opère quelquefois qu'au bout de plusieurs jours.

L'anisamate éthylique, de même que l'acide anisamique, s'unit aux acides et forme des combinaisons nettement cristallisées, qu'on purifie facilement en les redissolvant dans l'alcool et en abandonnant les liqueurs à l'évaporation spontanée.

L'anisamate éthylique, purifié par de nouvelles cristallisations, se présente sous la forme de beaux prismes incolores.

L'alcool le dissout facilement, surtout avec l'aide de la chaleur.

L'éther le dissout moins bien; la dissolution laisse par l'évaporation une matière sirupeuse qui, dans l'espace de quelques heures, se prend en une masse d'aiguilles entrecroisées.

La potasse, la soude et l'ammoniaque ne dissolvent pas cet éther et ne s'y combinent pas.

Les acides chlorhydrique, bromhydrique, azotique et sulfurique forment avec l'anisamate éthylique des composés bien définis et nettement cristallisés; l'azotate s'altère rapidement et devient noir.

L'éther anisamique se dissout avec facilité dans une solution bouillante d'acide oxalique; par le refroidissement de la liqueur, il se sépare de petits mamelons qui sont formés d'une foule de petites aiguilles réunies autour d'un centre commun.

L'acide tartrique forme également avec ce produit une combinaison bien cristallisée.

La dissolution de ces différents sels est décomposée par l'ammoniaque ou la potasse qui en précipitent l'anisamate éthylique.

CHLORHYDRATE D'ÉTHER ANISAMIQUE.

L'anisamate éthylique se combine immédiatement avec l'acide chlorhydrique. Le composé, peu soluble dans l'eau froide, se dissout facilement dans l'eau chaude et mieux encore dans l'alcool. La dissolution alcoolique, étant abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer de beaux cristaux de couleur légèrement ambrée. De nouvelles cristallisations donnent un produit complétement incolore.

L'éther dissout assez bien le chlorhydrate d'éther anisamique.

Ce composé fond à une faible chaleur et se décompose à une température plus élevée.

CHLOROPLATINATE D'ÉTHER ANISAMIQUE.

Le chloroplatinate d'éther anisamique s'obtient en mêlant des dissolutions concentrées de bichlorure de platine et de chlorhydrate d'ammoniaque : il se dépose sous la forme d'un précipité que l'alcool redissout facilement à l'aide d'une douce chaleur. La dissolution alcoolique, étant abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer le chloroplatinate sous la forme de prismes transparents, de couleur rouge brunâtre, qui peuvent acquérir un assez grand volume. Ces cristaux, abandonnés à l'air sec, ne tardent pas à devenir opalins.

L'éther n'en dissout aucune trace. (M. CAHOURS.)

ANISAMATE MÉTHYLIQUE.

L'anisamate méthylique résulte de la réduction du nitranisate méthylique par le sulfhydrate d'ammoniaque.

Le nitranisate méthylique en dissolution alcoolique, étant traité par le sulfhydrate d'ammoniaque, se comporte entièrement de la même manière que la combinaison éthylique correspondante. On obtient un produit exactement semblable, présentant le même aspect, cristallisant sous les mêmes formes et dont les fonctions chimiques sont identiques.

L'anisamate méthylique, incapable de s'unir aux bases, se dissout avec la plus grande facilité dans les acides avec lesquels il forme des combinaisons définies et cristallisables.

L'alcool et l'éther le dissolvent facilement et l'abandonnent, par l'évaporation spontanée, sous la forme de beaux prismes entrecroisés, faiblement colorés en jaune.

CHLORHYDRATE ET CHLOROPLATINATE D'ANISAMATE MÉTHYLIQUE.

Le chlorhydrate d'anisamate méthylique se prépare en dissolvant l'anisamate méthylique dans l'acide chlorhydrique bouillant. L'évaporation abandonne la combinaison sous la forme de petits prismes très-brillants et doués de beaucoup d'éclat. Ce composé, peu soluble dans l'eau froide, se dissout très-bien dans l'eau bouillante et mieux encore dans l'alcool.

Si l'on mêle à sa dissolution une solution concentrée de bichlorure de platine, il se forme un précipité qui se dissout facilement dans l'alcool, surtout avec l'aide de la chaleur. La dissolution, étant abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer de beaux prismes transparents, de couleur rougeâtre. Ces cristaux, abandonnés à l'air sec, s'opalisent rapidement. (M. CAHOURS.)

ACIDE DIAZOANISOANISAMIQUE. $C^{32}H^{15}Az^{3}O^{12}$.

L'acide diazoanisoanisamique, qui résulte du traitement de l'acide anisamique par l'acide azoteux, se présente sous la forme d'une poudre jaune verdâtre.

Cet acide est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther : il est décomposé par l'acide chlorhydrique et l'acide iodhydrique de la même manière que l'acide diazobenzobenzamique, et donne avec le chlore, le brôme, l'iode et l'acide azotique de nouveaux produits : il forme avec les alcalis des sels jaune d'or bien cristallisés dont la solution se décompose cependant avec facilité, en donnant naissance à un dégagement d'azote.

Le *diazoanisoanisamate de potasse* a pour formule $2KO,C^{32}H^{13}Az^{3}O^{10}$.

L'*éther diazoanisoanisamique*, $2(C^{4}H^{5}O)C^{32}H^{13}Az^{3}O^{10}$, se produit par l'action de l'acide azoteux sur l'éther anisamique et forme des cristaux rouge clair. (M. Griess.)

ACIDE ANISURIQUE.

L'acide anisurique se forme par l'action du chlorure d'anisyle sur le glycocolle argentique. De même que pour les chlorures de benzoyle et de cumyle, il y a formation de chlorure d'argent et production d'acide anisurique. Ce composé, qu'on isole au moyen de l'alcool et qu'on purifie par plusieurs cristallisations, se présente sous la forme d'aiguilles prismatiques incolores, décomposables par la chaleur, et se dédoublant sous l'influence des acides en glycocolle et en acide anisique.

(M. Cahours.)

ACIDE HOMOANISIQUE.

Ce nouvel acide s'obtient en chauffant à 100° une solution alcoolique d'éther anisochlorhydrique $C^{8}H^{9}OCl$ et de cyanure de potassium jusqu'à ce qu'il ne se précipite plus de chlorure de potassium. La liqueur filtrée, de laquelle on a chassé par la distillation la plus grande partie de l'alcool, est additionnée d'eau et agitée avec l'éther, qui dissout tout l'éther anisocyanhydrique. L'évaporation de la dissolution éthérée donne pour résidu une huile brune composée d'éther anisocyanhydrique que l'on fait bouillir avec une solution concentrée de potasse caustique; l'éther anisocyanhydrique qui surnage, se décompose peu à peu en dégageant de l'ammoniaque, et il finit par disparaître.

En saturant alors l'alcali par un excès d'acide chlorhydrique, le nouvel acide se précipite à l'état huileux. En agitant la liqueur par l'éther et en évaporant la solution éthérée, on obtient cet acide sous la forme d'une huile jaunâtre qui cristallise après quelque temps. Pour l'obtenir inco-

lore, on le dissout à froid dans le carbonate de soude; on filtre la solution et l'on fait recristalliser l'acide dans l'eau bouillante après l'avoir précipité.

L'acide homoanisique ainsi obtenu cristallise en lames nacrées. Il fond entre 85° et 86°. A une température élevée, il distille sans décomposition. Il est très-soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans l'eau bouillante, très-peu soluble dans l'eau froide.

Le sel de soude de cet acide est très-soluble dans l'eau. Le sel d'argent s'obtient en précipitant le sel de soude par l'azotate d'argent. Il est très-peu soluble dans l'eau froide, un peu plus dans l'eau bouillante. Il a pour formule:

$C^9H^9AgO^3$. (M. Cannizzaro.)

ACIDE IODANISIQUE.

L'acide iodanisique s'obtient par l'action de l'acide iodhydrique sur l'acide diazoanisoanisamique.

L'acide iodanisique ainsi obtenu cristallise en aiguilles blanches très-fines, insolubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther.

L'*iodanisate d'argent* forme un précipité blanc, amorphe.

(M. Griess.)

ANISOL (*phénométhol*). $C^{14}H^8O^2$.

C^{14}	1050,00		77,77
H^8	100,00		7,40
O^2	200,00		14,83
	1350,00		100,00

En distillant l'acide anisique avec un excès de baryte, on obtient un corps liquide, l'*anisol* $C^{14}H^8O^2$, qui diffère de l'acide anisique hydraté $C^{16}H^8O^6$ par 2 équivalents d'acide carbonique. L'anisol est liquide, incolore, très-fluide, d'une odeur aromatique : il bout à 152°; il est soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité, prise à 15°, est égale à 0,991. L'action du brôme sur l'anisol donne un composé bromé, le *bibromanisol* $C^{14}H^6Br^2O^2$, qui cristallise en tables volumineuses d'un grand éclat.

Le chlore attaque également l'anisol et produit un corps chloré.

L'anisol, traité par l'acide azotique fumant, échange 1, 2, 3 équivalents d'hydrogène contre 1, 2, 3 équivalents d'acide hypoazotique (Cahours). L'*anisol monoazotique* $C^{14}H^7(AzO^4)O^2$ peut être obtenu en mettant l'anisol fortement refroidi en contact avec l'acide azotique, que l'on ajoute par petites quantités à la fois. Il se forme un liquide d'un bleu noirâtre qu'on lave avec une eau alcaline, et qu'on distille après l'avoir laissé en digestion pendant quelque temps avec du chlorure de calcium fondu.

L'anisol mono-azotique est liquide, plus dense que l'eau, d'une couleur ambrée ; il bout entre 262° et 264°. Les alcalis caustiques et l'acide sulfurique concentré ne le décomposent pas. Traité par une dissolution alcoolique de sulfhydrate d'ammoniaque, il est rapidement altéré : du soufre se dépose, et l'alcool retient en dissolution une base organique nouvelle, l'*anisidine* $C^{14}H^{9}AzO^{2}$.

L'*anisol biazotique* $C^{14}H^{6}(AzO^{4})^{2}O^{2}$ est solide ; il présente l'aspect de fines aiguilles, d'un jaune pâle, qui sont fusibles, volatiles, peu solubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool et l'éther. En faisant réagir le sulfhydrate d'ammoniaque sur l'anisol biazotique dissous dans l'alcool, on obtient une base organique, l'*anisidine nitrée* $C^{14}H^{8}(AzO^{4})AzO$, qui cristallise en longues aiguilles d'un brun rougeâtre, douées de beaucoup d'éclat. L'anisidine nitrée est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool bouillant, dont elle se sépare en grande partie par le refroidissement. Elle forme avec les acides sulfurique, azotique et chlorhydrique, des sels cristallisés parfaitement définis.

Les chlorures de benzoyle, de cinnamyle, de cuminyle, attaquent l'anisidine nitrée, et donnent naissance à des amides et à des imides correspondant à la benzamide et à la benzanilide.

L'acide anisique et l'acide nitranisique produisent, avec l'acide azotique fumant, de l'anisol biazotique et de l'anisol triazotique. Ces deux substances sont mélangées avec un nouvel acide, l'*acide chrysanisique* $C^{14}H^{5}Az^{3}O^{14}$.

L'*anisol triazotique* $C^{14}H^{5}(AzO^{4})^{3}O^{2}$ est cristallin, de couleur jaune, fusible, volatil, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool et l'éther. Il se convertit, sous l'influence d'une dissolution bouillante de potasse caustique, en un acide particulier, l'*acide carbanisique* $C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}O,HO$, qui est isomérique avec l'acide carbazotique. L'acide carbanisique se dépose de sa dissolution aqueuse en aiguilles jaunâtres, peu solubles dans l'eau froide, assez solubles dans l'eau bouillante, très-solubles dans l'alcool, dans l'éther et dans l'acide azotique. Les carbanisates sont généralement cristallisables.

Lorsqu'on soumet l'anisol triazotique à l'action du sulfhydrate d'ammoniaque, il se forme une base nouvelle, l'*anisidine binitrée* $C^{14}H^{7}(AzO^{4})^{2}AzO^{2}$, qui est pulvérulente, de couleur rouge, soluble, surtout à chaud, dans l'eau, l'alcool et l'éther. Le chlorure, l'azotate et le sulfate d'anisidine binitrée ont été obtenus à l'état cristallin. Ces trois sels se décomposent au contact de l'eau.

L'*acide chrysanisique* $C^{14}H^{5}Az^{3}O^{14}$ est isomérique avec l'anisol triazotique $C^{14}H^{5}(AzO^{4})^{3}O^{2}$. Il se dissout à chaud dans l'eau, l'alcool, l'éther, et cristallise, par le refroidissement d'une dissolution alcoolique, en paillettes rhomboïdales d'un jaune d'or. L'acide chrysanisique est fusible et volatil : lorsqu'on le traite par l'acide azotique bouillant, il se change en acide carbazotique ; si on le distille en présence d'une dissolution de chlorure de chaux, il donne une grande quantité de chloropicrine. Con-

trairement à ce qui arrive aux autres acides de cette classe, il forme avec la potasse un sel très-soluble.

L'éther chrysanisique de l'alcool $C^{14}H^5O,C^{14}H^5Az^3O^{11}$ se produit quand on fait passer un courant d'acide chlorhydrique gazeux à travers une dissolution d'acide chysanisique dans l'alcool. Cet éther est solide et cristallisable ; il fond à 100° environ.

L'anisol se combine avec l'acide sulfurique concentré et donne un acide double, *l'acide sulfanisolique* $C^{14}H^7O,(SO^3)^2,HO$, dont le sel de baryte est soluble et cristallisable.

L'acide sulfurique anhydre et l'anisol s'unissent et forment un corps neutre $C^{14}H^7SO^4$ qui a reçu le nom de *sulfanisolide*. Ce corps est cristallisable, fusible, volatil, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. L'acide sulfurique le convertit en acide sulfanisolique.

(M. Cahours.)

L'anisol prend naissance dans une réaction remarquable. Quand on distille sur un excès de chaux l'éther salicylique de l'esprit de bois (éther méthylosalicylique), qui est un isomère de l'acide anisique, on le transforme en anisol.

Les équations suivantes rendent compte de ces décompositions :

$$\underbrace{C^2H^3O,C^{14}H^5O^5}_{\text{Éther méthylosalicylique.}} = \underbrace{C^{16}H^8O^6}_{\text{Acide anisique.}}.$$

$$\underbrace{C^2H^3O,C^{14}H^5O^5}_{\text{Éther méthylosalicylique.}} + 2CaO = \underbrace{C^{14}H^8O^2}_{\text{Anisol.}} + 2(CaO,CO^2).$$

L'anisol est isomère avec la créosote. Par l'action de la potasse, l'anisol se décompose en esprit de bois et en acide phénique. Chacun de ces dérivés par substitution subit une décomposition analogue : de là le nom de *phénométhol* qui est quelquefois donné à l'anisol.

ALCOOLS DIATOMIQUES. — GLYCOLS.

Les alcools diatomiques, dont la découverte importante est due à M. Wurtz, ont permis d'expliquer un grand nombre de faits appartenant à la chimie organique qui étaient restés obscurs jusque-là ; ils ont servi de point de départ à une série de recherches sur les composés que M. Wurtz a désignés sous le nom de *glycols*, afin de rappeler la double analogie qui les rattache à l'alcool, d'une part, et à la glycérine, de l'autre.

Nous n'entrerons pas ici dans de nouveaux détails sur les propriétés générales des glycols, que nous avons déjà donnés (page 313) en traitant des propriétés générales des alcools. Nous ferons toutefois remar-

quer qu'il existe entre ces composés et les alcools monoatomiques correspondants, et par exemple entre le glycol vinique et l'alcool vinique, les mêmes relations que celles qu'on observe entre l'acide oxalique et l'acide acétique, l'acide succinique et l'acide butyrique. De même qu'un acide bibasique exige 2 équivalents de base pour sa neutralisation complète, de même un glycol, pour s'éthérifier complétement en présence d'un acide monobasique, exige 2 équivalents de cet acide, avec élimination de 4 équivalents d'eau.

On connaît aujourd'hui quatre glycols bien définis :

Le glycol vinique..... $C^4H^6O^4$,
Le glycol propylique..... $C^6H^8O^4$,
Le glycol butylique. .... $C^8H^{10}O^4$,
Le glycol amylique..... $C^{10}H^{12}O^4$.

Ces produits, dont la composition ne diffère, comme on le voit, de celle des alcools monoatomiques qui leur correspondent, que par 2 équivalents d'oxygène en plus, peuvent tous être obtenus synthétiquement, à l'aide du gaz oléfiant et de ses divers homologues.

Le *glycol méthylique*, correspondant à l'alcool méthylique, ou esprit de bois, n'a pas encore été obtenu à l'état libre; mais nous connaissons plusieurs de ses dérivés qui nous permettent d'admettre son existence. Des recherches récentes ont permis en outre d'obtenir le *benzoglycol* et le *cuminoglycol*, dont toutefois un nombre très-restreint de dérivés sont connus.

GLYCOL MÉTHYLIQUE.

Bien que le glycol méthylique n'ait pas encore pu être isolé, nous connaissons des combinaisons qui s'y rattachent, et qui présentent une telle analogie avec celles des autres glycols, que nous croyons devoir les étudier ici.

Tels sont le dioxyméthylène, le diiodure de méthylène, le diacétate de méthylène, etc.

DIOXYMÉTHYLÈNE. $C^4H^4O^4$.

Le dioxyméthylène se produit dans la réaction de l'oxalate d'argent sur le diiodure de méthylène.

Un mélange intime d'un équivalent d'oxalate d'argent et d'un équivalent de diiodure de méthylène $C^2H^2I^2$, chauffé doucement, réagit avec énergie et presque avec explosion, en dégageant des vapeurs brunes. On parvient à modérer cette réaction en ajoutant du verre pilé au mélange, ou mieux encore en plaçant ce mélange sous une couche de naphte rectifié. A une douce chaleur, il se manifeste une décomposition lente et régulière. Des gaz se dégagent en abondance, et il se produit un composé nouveau, solide et volatil, le *dioxyméthylène*. Celui-ci se sublime, ou, entraîné

par des vapeurs de naphte, se condense dans le récipient refroidi, sous forme d'une couche mince, blanche et adhérant fortement aux parois du vase. Vers la fin de l'opération, il se sublime de l'acide oxalique. Le gaz dégagé est formé par un mélange d'acide carbonique et d'oxyde de carbone.

Le dioxyméthylène, dont la composition est représentée par la formule $C^4H^4O^4$, est isomérique avec l'acide acétique. Il renferme deux fois les éléments de l'oxyde de méthylène $C^2H^2O^2$, correspondant à l'iodure $C^2H^2I^2$. On pourrait l'envisager comme l'éther du méthylglycol, si les recherches de M. Wurtz n'avaient pas démontré que les éthers des alcools bibasiques renferment le même nombre d'équivalents de carbone que les alcools bibasiques eux-mêmes. D'un autre côté, il n'est pas impossible que le premier terme de la série fasse exception à cet égard.

Quoi qu'il en soit, le dioxyméthylène prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{2(C^2O^3,AgO)}_{\text{Oxalate d'argent.}} + \underbrace{2C^2H^2I^2}_{\substack{\text{Diiodure} \\ \text{de méthylène.}}} = \underbrace{C^4H^4O^4}_{\substack{\text{Dioxyméthylène.}}} + 4AgI + 4CO^2 + 4CO.$$

Dans cette réaction, où il devrait se former du méthylglycol oxalique (oxalate d'oxyde de méthylène), les éléments de l'acide oxalique se séparent simplement de l'oxyde de méthylène, et celui-ci double sa molécule. Du reste, l'oxalate d'argent se comporte ici comme le ferait l'oxyde d'argent lui-même : en effet, on a pu constater la formation d'une certaine quantité de dioxyméthylène en faisant réagir, sous le naphte, de l'oxyde d'argent sur l'iodure de méthylène.

Le dioxyméthylène ne possède qu'une faible odeur à la température ordinaire; mais, quand on le chauffe, il développe une odeur très-forte, irritante et caractéristique. Il est sans saveur et neutre au papier. Il peut être sublimé sans fondre. Il se volatilise déjà au-dessous de 100°, mais l'évaporation marche lentement et ne devient très-active qu'au-dessus de 150°. Vers 152°, la matière fond et entre aussitôt en ébullition.

Le dioxyméthylène ne se dissout promptement ni dans l'eau, ni dans l'alcool, ni dans l'éther, pas même à la température de l'ébullition. Lorsqu'on le chauffe pendant plusieurs heures avec de l'eau à 100°, il se dissout entièrement. La solution, évaporée dans le vide, laisse un résidu blanc, solide, qui paraît constituer en grande partie la substance non altérée.

Sous l'influence de l'iodure rouge de phosphore, le dioxyméthylène régénère l'iodure de méthylène. Le dioxyméthylène réduit les oxydes d'argent et de mercure. L'acide azotique et un mélange de bichromate de potasse et d'acide sulfurique le convertissent en acide carbonique et en eau. Il est attaqué par le gaz ammoniaque avec formation d'une substance volatile, se sublimant en cristaux, et douée, selon toute apparence, de propriétés alcalines.

ACTION DU GAZ AMMONIAC SUR LE DIOXYMÉTHYLÈNE.

HEXAMÉTHYLÉNAMINE.

Le produit qui résulte de l'action du gaz ammoniac sec sur le dioxyméthylène ne présente aucune analogie avec les bases oxygénées obtenues par l'action de l'ammoniaque sur l'oxyde d'éthylène, analogie à laquelle on aurait pu s'attendre en considérant le dioxyméthylène comme l'éther méthylénique.

La nouvelle substance azotée, l'*hexaméthylénamine*, ou *triazo-hexaméthylénamine*, qui possède des propriétés basiques, s'obtient en faisant arriver avec précaution du gaz ammoniac sec sur le dioxyméthylène réduit en poudre; la température s'élève, et il y a production d'eau. En chauffant doucement vers la fin de l'opération, on obtient une bouillie de cristaux grenus, qu'on purifie par dissolution et cristallisation dans l'alcool bouillant. Les cristaux sont blancs et éclatants, susceptibles de se sublimer sans altération à 100° quand on opère sur une petite quantité.

L'hexaméthylénamine est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool bouillant, moins soluble dans l'alcool froid, presque insoluble dans l'éther; elle possède une réaction alcaline. Sa combinaison chlorhydrique cristallise; on l'obtient aisément en longues aiguilles prismatiques en ajoutant de l'acide chlorhydrique aqueux à la dissolution alcoolique de la base. La solution aqueuse du sel se décompose par l'ébullition en dégageant l'odeur du dioxyméthylène.

Le chlorhydrate d'hexaméthylénamine précipite en jaune le bichlorure de platine.

La réaction de l'iodure d'éthyle ou de méthyle sur l'hexaméthylénamine donne des composés iodés cristallins. (M. Boutlerow.)

DIIODURE DE MÉTHYLÈNE.

Le diiodure de méthylène peut être obtenu en versant peu à peu sur de l'iodoforme en poudre contenu dans un matras spacieux une solution moyennement concentrée d'éthylate de soude obtenu par la dissolution du sodium dans une quantité un peu considérable d'alcool absolu. Pour que la réaction commence, on est obligé de chauffer le mélange en mettant le matras pour quelques instants dans un bain-marie. Bientôt on voit la masse entrer en une vive ébullition, qui n'est cependant pas accompagnée d'un dégagement de gaz. La réaction terminée et la liqueur ne possédant plus une réaction alcaline, on verse une nouvelle quantité de la solution d'éthylate, on chauffe et l'on continue ainsi jusqu'à ce qu'on ait employé environ 3 équivalents d'éthylate pour 1 équivalent d'iodoforme. A ce moment, le liquide présente une réaction alca-

line faible, mais persistante; on le chauffe encore pendant quelques minutes, puis on l'étend avec de l'eau. On obtient ainsi une liqueur laiteuse, jaunâtre, et, au bout de quelques instants, on voit une matière brune, huileuse, se déposer au fond du vase. Quand l'opération est bien conduite, l'huile contient peu de matières étrangères; mais si l'on chauffe trop longtemps, ou si l'éthylate a été employé en trop grand excès, la substance huileuse est mélangée avec un produit de décomposition brun, pulvérulent et insoluble dans l'alcool.

Il reste, au contraire, de l'iodoforme non transformé quand on a chauffé trop peu ou quand l'éthylate n'a pas été ajouté en quantité suffisante.

La présence d'un excès d'alcali paraît aussi empêcher l'huile de se déposer; l'addition de quelques gouttes d'acide la précipite alors facilement. Au bout de vingt-quatre heures, toute l'huile est déposée et la solution aqueuse devient transparente. On décante, on lave l'huile et on la rectifie avec de l'eau dont la vapeur l'entraîne facilement.

Cette huile, après avoir été soumise à la distillation, bout vers 181°, mais éprouve en même temps une décomposition partielle en perdant de l'iode. La partie rectifiée est toujours colorée, et, pendant la distillation, on voit bientôt le thermomètre monter, tandis que le résidu se colore de plus en plus.

Après avoir été rectifié avec de l'eau et séché sur du chlorure de calcium fondu, le diiodure de méthylène ainsi obtenu se présente sous l'aspect d'une huile jaunâtre, réfractant fortement la lumière, possédant la propriété singulière de ne mouiller le verre que très-imparfaitement; son odeur est analogue à celle du chloroforme et rappelle en même temps l'odeur de l'éther iodhydrique; sa saveur est franchement sucrée. C'est la plus dense de toutes les substances organiques liquides. Sa densité à + 5° est de 3,342; à la température de + 2°, elle se prend en une masse cristalline composée de larges lamelles brillantes qui ne fondent qu'à + 5°. La solidification, une fois commencée à cette température, continue même à + 3°. Au moment de la cristallisation, il y a une diminution de volume très-considérable. Le coefficient de dilatation de cette substance est aussi très-grand : 0^{gr},9645 remplissent à + 100° approximativement le même volume qui est occupé à 5° par 1^{gr},0407.

(M. A. Boutlerow.)

Le diiodure de méthylène peut encore être préparé en chauffant de l'iodoforme dans des tubes fermés à 150°. L'iodoforme se trouve converti en une masse foncée. Lorsqu'on soumet cette masse à la distillation avec de l'eau, il passe un liquide oléagineux, doué d'une odeur aromatique. Ce liquide est décoloré par la potasse, séché sur le chlorure de calcium et distillé dans le vide. (M. A. W. Hofmann.)

Le diiodure de méthylène n'est attaqué ni par une dissolution aqueuse de potasse, ni par l'acide azotique moyennement concentré et bouillant.

Lorsqu'on chauffe à 100°, dans des tubes scellés, l'iodure de méthylène

avec du cuivre et de l'eau, il se forme du protoiodure de cuivre, et il se dégage un mélange gazeux qui renferme de l'acide carbonique, de l'oxyde de carbone, de l'hydrogène protocarboné, et un mélange de carbures $C^{2n}H^{2n}$. Le gaz, débarrassé de l'acide carbonique par la potasse caustique, est traité par le brôme. Les $\frac{85}{100}$ du gaz disparaissent et il se forme un liquide oléagineux, mélangé de bromures, qui est soumis à la distillation fractionnée : la plus grande partie du liquide passe de 131° à 132°, et le point d'ébullition s'élève finalement à 180° et même au delà.

Le produit passant de 131° à 132° est du bromure d'éthylène pur. La partie la moins volatile est un mélange de bromure d'éthylène avec des bromures plus compliqués de la formule $C^{2n}H^{2n}Br^2$.

Il résulte de ce que nous venons de dire, qu'il ne se forme pas de méthylène par l'action du cuivre et de l'eau sur l'iodure de méthylène $C^3H^2I^2$. La molécule C^2H^2, dès qu'elle est mise en liberté, se double et se complique encore davantage pour produire de l'éthylène et des hydrocarbures plus élevés. Il paraît même douteux que le méthylène puisse exister à l'état de liberté. L'éthylène et ses homologues supérieurs en sont les polymères. En transformant l'iodure de méthylène en éthylène, on double la molécule de son radical, et, avec l'éthylène ainsi formé, on peut régénérer l'alcool, source première des composés méthyléniques.

(M. A. Boutlerow.)

DIACÉTATE DE MÉTHYLÈNE.

Le diacétate de méthylène peut être obtenu en mélangeant exactement 1 équivalent de diiodure de méthylène avec 2 équivalents d'acétate d'argent et une petite quantité d'acide acétique cristallisable, et en chauffant le mélange à 100° : une double décomposition s'opère immédiatement. On n'observe aucun dégagement de gaz, et l'on voit bientôt le sel d'argent se convertir en une masse jaunâtre d'iodure d'argent. Après avoir chauffé pendant quelques heures, on épuise le mélange par l'éther, on filtre, et, après avoir chassé l'éther par une distillation au bain-marie, on distille le reste avec un thermomètre. Pendant la distillation, le thermomètre s'élève graduellement jusqu'à 170°, température à laquelle il passe un produit huileux. Ce produit, bien que formé par une réaction qui s'accomplit aisément, retient avec beaucoup d'opiniâtreté les dernières traces de la substance iodée. On ne parvient à l'éloigner qu'après plusieurs distillations successives sur de petites quantités d'acétate d'argent.

Le diacétate de méthylène ainsi obtenu, bouillant à 170°, représente un liquide incolore, huileux, plus dense que l'eau ; il commence par tomber au fond de ce liquide, et finit par s'y dissoudre complétement si la quantité d'eau est assez considérable et si l'on agite le mélange. Il est doué d'une saveur aromatique, faible d'abord, mais devenant bientôt piquante comme celle du poivre. Son odeur rappelle au commence-

ment celle de l'acide acétique ; mais, un peu plus tard, elle devient extrêmement âcre et pénétrante, surtout quand le liquide est chauffé.

(M. A. Boutlerow.)

GLYCOL VINIQUE.

Le glycol pur est un liquide incolore, un peu visqueux, inodore, doué d'une saveur sucrée : sa densité à zéro est de 1,125; sa densité de vapeur a été trouvée de 2,164.

Le glycol bout de 197° à 197°,5 sous la pression de $0^m,7645$, la boule et la tige du thermomètre étant baignées par la vapeur, et un fil de platine plongeant dans le liquide. Il distille sans altération jusqu'à la dernière goutte. La moindre trace d'eau, et surtout de glycol acétique, déprime le point d'ébullition de quelques degrés.

Lorsqu'on refroidit le glycol au moyen d'un mélange d'acide carbonique et d'éther, il devient gommeux sans se solidifier tout à fait.

Le glycol se dissout en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool : il n'est pas miscible avec l'éther ; néanmoins ce liquide en dissout une petite quantité.

Le glycol dissout l'hydrate de potasse avec la plus grande facilité et avec dégagement de chaleur. Il dissout assez d'hydrate de chaux pour prendre une réaction alcaline et pour donner un précipité avec l'acide oxalique. Le carbonate de potasse s'y dissout sensiblement, ainsi que le chlorure de sodium, et surtout le chlorure de calcium. Le chlorure de zinc s'y dissout avec dégagement de chaleur. Le sublimé y est tellement soluble à chaud, que la liqueur se prend en masse par le refroidissement. Le sulfate de potasse y est à peu près insoluble.

Le chlore réagit moins énergiquement sur le glycol que sur l'alcool : l'action est incomplète et lente à la température ordinaire et à la lumière diffuse. Lorsqu'on chauffe, elle est plus énergique et donne lieu à la formation de produits chlorés, bouillant à des températures très-élevées, qui n'ont pas encore été examinés.

Le glycol noircit au contact de l'acide phosphorique anhydre. Il se mélange avec l'acide sulfurique en s'échauffant beaucoup et en se colorant à peine.

Préparation. — Le glycol peut être obtenu en faisant réagir l'iodure d'éthylène sur l'acétate d'argent. L'action est instantanée et violente. Pour la diriger convenablement, on opère ainsi qu'il suit : On pulvérise séparément 5 grammes d'iodure d'éthylène et 6 grammes d'acétate d'argent sec ; on les mêle et l'on introduit rapidement le mélange dans un ballon. La réaction se déclare aussitôt sans qu'on ait besoin de chauffer ; des vapeurs blanches abondantes, mêlées de quelques vapeurs d'iode, se

dégagent. On les conduit, à l'aide d'un tube recourbé, dans un récipient refroidi. Pendant que cette réaction s'achève, on introduit dans un second ballon un autre mélange de 5 grammes d'iodure d'éthylène et de 6 grammes d'acétate d'argent, en opérant comme on vient de l'indiquer. Le premier ballon, qui a eu le temps de se refroidir, reçoit ensuite un troisième mélange. On continue ainsi à introduire alternativement dans les deux ballons les mélanges d'acétate et d'iodure jusqu'à ce que la provision s'en trouve épuisée. Ce fractionnement est nécessaire. Si l'on opérait sur des masses plus considérables, la réaction se déclarerait dans le mortier pendant le mélange, et il serait impossible de la maîtriser. On place ensuite les ballons, munis d'un tube recourbé, dans un bain d'huile que l'on chauffe graduellement jusque vers 300°. Il passe d'abord de l'acide acétique coloré par de l'iode, puis la température s'élève graduellement jusque vers 250°. Le liquide qui passe dans le récipient est fortement coloré par de l'iode libre. On le soumet à la distillation fractionnée, en recueillant à part : 1° ce qui passe avant 140° ; 2° ce qui passe entre 140° et 200° ; 3° ce qui passe au-dessus de 200°. Les parties volatiles avant 140° renferment principalement de l'acide acétique : on les rejette.

Le glycol diacétique prédomine dans les portions qui ont passé entre 140° et 200° ; mais cette partie du liquide distillé renferme encore de l'acide acétique (peut-être de l'acide acétique anhydre) et est très-colorée par de l'iode libre. Par de nouvelles distillations fractionnées, on peut en séparer du glycol diacétique pur et incolore, bouillant vers 187°. On peut en extraire le glycol par l'une ou l'autre des deux méthodes qui vont être exposées plus loin. Quant à la portion du liquide qui a passé au-dessus de 200°, elle renferme un composé acétique très-peu volatil.

Le bromure d'éthylène peut être substitué avec avantage à l'iodure pour la préparation du glycol. Pour 100 parties de bromure, on prend 180 parties d'acétate d'argent sec, préparé par double décomposition avec l'acétate de soude et l'azotate d'argent. On mêle les deux substances dans un mortier, en ajoutant une quantité d'acide acétique cristallisable suffisante pour former une pâte molle. Cette pâte est introduite dans un matras à long col, que l'on chauffe pendant plusieurs jours au bain-marie. La réaction s'accomplit lentement, mais complétement, dans ces circonstances. Elle est terminée lorsqu'une petite portion du mélange, exprimée entre du papier, laisse un résidu entièrement fusible de bromure d'argent. On laisse alors refroidir ; on épuise par l'éther le contenu du ballon ; on distille la solution éthérée, d'abord au bain-marie pour chasser l'éther, puis à feu nu. L'acide acétique passe à 120°, et lorsqu'il a distillé, la température s'élève graduellement jusque vers 200°. On recueille séparément le liquide qui passe à partir de 140°. Il est encore acide, mais il est formé en grande partie de glycol diacétique.

Décomposition du glycol diacétique par l'hydrate de potasse sec. — Le liquide acide bouillant de 140° à 200° qui renferme le glycol est soumis

à une nouvelle distillation fractionnée qui a pour but de le débarrasser de la plus grande partie de l'acide acétique libre qu'il renferme encore. On ne recueille à cet effet que ce qui passe au-dessus de 150°. Le produit incolore et encore acide est introduit dans un ballon et traité par de l'hydrate de potasse récemment chauffé au rouge et pulvérisé. Une vive réaction se manifeste aussitôt, et le mélange s'échauffe considérablement. Il faut avoir soin d'ajouter l'alcali par petites portions seulement et de plonger le ballon dans l'eau froide. Il se forme de l'acétate de potasse, et le glycol est mis en liberté. Le mélange se solidifie peu à peu dans le ballon. On continue l'addition de la potasse jusqu'à ce que l'on en ait introduit un peu plus de la moitié du poids du liquide employé. Cette quantité est insuffisante pour opérer la décomposition complète du glycol diacétique. Mais il est préférable d'effectuer cette décomposition en deux temps, comme nous allons l'indiquer.

En effet, à moins de déterminer par un essai préalable la quantité d'acide acétique libre et combiné que le liquide renferme, il serait difficile de mettre précisément la quantité de potasse nécessaire pour le saturer exactement, et, d'un autre côté, il y aurait un grave inconvénient à ajouter un excès de potasse. Il vaut donc mieux faire une première saturation incomplète, sauf à la compléter plus tard.

Le ballon renfermant la masse solidifiée est introduit dans un bain d'huile qui est chauffé graduellement jusque vers 250° à 300°. Il passe un liquide ordinairement un peu coloré en jaune. A ce liquide, qui renferme du glycol et l'excès de glycol acétique, on ajoute avec précaution de la potasse caustique, en ayant soin de chauffer entre deux additions successives d'alcali. Le liquide se maintient neutre, tant qu'il renferme du glycol acétique non décomposé : il devient alcalin dès que tout l'acide acétique se trouve saturé par la potasse et qu'on en a ajouté un léger excès. A ce moment, qu'il est facile de déterminer avec précision, l'opération est terminée, et il ne reste plus qu'à distiller de nouveau au bain d'huile, comme on vient de l'indiquer. Le liquide obtenu par cette distillation n'est pas du glycol pur : il renferme encore de l'eau et quelques traces d'un produit oléagineux et empyreumatique. Pour séparer ces impuretés, il suffit de soumettre le produit obtenu à une nouvelle distillation, et de recueillir à part ce qui passe au-dessus de 180°.

Décomposition du glycol diacétique par l'hydrate de baryte. — On emploie directement le liquide acide bouillant de 140° à 200°, dont la préparation a été décrite plus haut, et, sans le soumettre à une nouvelle distillation, on le décompose par une solution bouillante et saturée d'hydrate de baryte. La décomposition est immédiate, dès que l'acide acétique libre se trouve saturé par la baryte. On ajoute la solution alcaline par petites portions jusqu'à ce que la liqueur soit franchement alcaline. On chauffe ensuite pendant une heure ou deux, et si la réaction alcaline se manifeste encore au bout de ce temps, on peut considérer la décom-

position comme complète. On enlève alors l'excès de baryte en faisant passer un courant d'acide carbonique à travers la liqueur alcaline, et l'on évapore au bain-marie la solution filtrée qui renferme de l'acétate de baryte et du glycol. Cette évaporation ne doit pas être poussée trop loin ; en effet, quoique la tension de la vapeur de glycol soit faible vers 100°, il s'en échappe néanmoins une petite quantité avec la vapeur d'eau. On arrête donc l'évaporation dès que l'acétate de baryte commence à se déposer dans le sein de la solution chaude ; on laisse refroidir, et l'on ajoute à la liqueur deux fois son volume d'alcool concentré. On obtient ainsi un abondant précipité d'acétate de baryte que l'on sépare par filtration. La liqueur alcoolique est chauffée au bain-marie jusqu'à ce que tout l'alcool soit chassé. La vapeur d'alcool n'entraîne pas une quantité sensible de glycol. On place ensuite le ballon dans un bain d'huile et l'on continue la distillation, un thermomètre plongeant dans la vapeur. La température se maintient longtemps entre 100° et 110° ; dès que ce dernier point est dépassé, le thermomètre s'élève rapidement vers 180°. On change alors le récipient pour recevoir le glycol qui distille. On achève cette distillation en élevant graduellement la température du bain d'huile jusque vers 300°. Le ballon doit être spacieux, car il arrive souvent que le contenu se boursoufle, circonstance qui est due à la présence d'une certaine quantité d'acétate de baryte dans le liquide que l'on distille. Quant au liquide aqueux qui a passé entre 100° et 180°, et qui a été recueilli dans un récipient séparé, il renferme du glycol en dissolution. On l'abandonne dans une étuve à l'évaporation spontanée. Le glycol reste et peut être purifié par distillation. (M. Ad. Wurtz.)

TRANSFORMATION DU GLYCOL EN ALCOOL ORDINAIRE.

Cette transformation a lieu de la manière suivante :

Le glycol est d'abord transformé en glycol monochlorhydrique, puis le glycol monochlorhydrique, étendu d'une moitié de son volume d'eau, et soumis à l'action d'un excès d'amalgame de sodium, se convertit en alcool ordinaire par un contact prolongé à la température ordinaire.

(M. A. Lourenço.)

TRANSFORMATION DE L'ALCOOL EN GLYCOL.

L'alcool est transformé d'abord en bromure d'éthyle. Le bromure d'éthyle est ensuite chauffé avec du brôme dans des tubes scellés vers 170°, et transformé ainsi en bromure d'éthyle bromé. Le bromure d'éthyle bromé, chauffé pendant deux jours avec une solution alcoolique de potasse à 140°, donne du bromure de potassium et de l'acétate éthylénique, ou glycol acétique, qui, saponifié par la baryte, fournit du glycol.

(M. E. Caventou.)

ACTION DE L'ALDÉHYDE SUR LE GLYCOL.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie pendant huit jours de l'aldéhyde avec un excès de glycol, le premier corps disparaît sans que le mélange brunisse. En soumettant le produit à la distillation fractionnée, on recueille avant 100° un liquide volatil : il passe ensuite de l'eau et finalement du glycol. Mais la quantité de ce dernier corps est moindre que celle qui a été employée.

On déshydrate sur le carbonate de potasse le liquide qui a passé le premier, et on le purifie par de nouvelles distillations. Il est incolore, limpide, doué d'une odeur agréable, un peu pénétrante, qui rappelle celle de l'aldéhyde. Sa densité à 0° est égale à 1,0002. Sa composition répond à la formule $C^8H^8O^4$. Sa densité de vapeur est égale à 3,103.

On voit que ce nouveau corps représente de l'oxyde d'éthylène ou de l'aldéhyde deux fois condensé. En raison de son mode de formation, on peut l'envisager comme une combinaison de ces deux corps, combinaison formée en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol.}} + \underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Aldéhyde.}} = \underbrace{C^8H^8O^4}_{\text{Combinaison d'aldéhyde et d'oxyde d'éthylène.}} + 2HO.$$

Si l'aldéhyde est de l'oxyde d'éthylidène, la combinaison dont il s'agit constitue un oxyde mixte d'éthylène et d'éthylidène. Elle est soluble dans une fois et demie son volume d'eau ; mais le chlorure de calcium et la potasse la séparent de cette solution. L'acide azotique l'attaque vivement en formant, entre autres produits, de l'acide glycolique et de l'acide oxalique. Cette substance est inaltérable par la potasse caustique. Elle réduit à 100°, mais lentement et incomplétement, la solution ammoniacale d'azotate d'argent.

Lorsqu'on chauffe cet oxyde mixte avec de l'acide acétique à 140°, on régénère du glycol diacétique. Mais, indépendamment du glycol diacétique, il se forme encore dans cette réaction un liquide beaucoup plus volatil dont la saveur extrêmement âcre rappelle celle de l'âcre-aldéhyde.

L'oxyde d'éthylène et l'aldéhyde ne se combinent pas, du reste, lorsqu'on les chauffe ensemble au bain-marie pendant plusieurs jours. L'aldéhyde se résinifie dans cette circonstance, comme il le fait sous l'influence de la potasse caustique. Quant à l'oxyde d'éthylène, il reste inaltéré et peut être retrouvé tout entier lorsque l'aldéhyde a complétement disparu. (M. Ad. WURTZ.)

ACTION DU POTASSIUM ET DU SODIUM SUR LE GLYCOL.

Le glycol monosodé et le glycol disodé, ainsi que presque tous les dérivés du glycol vinique que nous allons décrire, ont été découverts et étudiés par M. Ad. Wurtz.

Lorsqu'on projette un fragment de potassium sur du glycol pur, il se manifeste une réaction très-vive : le potassium fond, tournoie avec rapidité à la surface du glycol, s'échauffe jusqu'au rouge, et enflamme l'hydrogène qui se dégage. Le résidu noircit. Il n'a pas été possible de modérer cette réaction en refroidissant le glycol et en employant des fragments très-petits de potassium.

L'action du sodium est plus calme. Le métal fond et finit par se dissoudre dans la liqueur qui s'échauffe, mais reste parfaitement incolore. Il se dégage de l'hydrogène pur. A mesure que l'on ajoute du sodium, l'action se ralentit, la masse s'épaissit, et le sodium se dissout plus lentement. Pour dissoudre $3^{gr},7$ de sodium dans 10 grammes de glycol, il est nécessaire, à la fin de l'opération, de plonger dans de l'eau bouillante le vase qui renferme le mélange. On obtient, après le refroidissement, une masse blanche qui renferme le composé $C^4H^5NaO^4$, *glycol monosodé*, dérivé du glycol par la substitution d'un équivalent de sodium à un équivalent d'hydrogène.

La masse blanche et cristalline renfermant le glycol monosodé, étant fondue, au bain d'huile à 190°, avec du sodium, il se dégage encore de l'hydrogène, et l'on obtient une masse blanche, sèche, déliquescente, soluble dans l'alcool absolu, précipitable de cette solution par l'éther, qui renferme le *glycol disodé* $C^4H^4Na^2O^4$. L'eau décompose instantanément le glycol disodé en glycol et en hydrate de soude.

ACTION DE L'IODURE D'ÉTHYLE SUR LE GLYCOL SODÉ.

On dissout dans 12 grammes de glycol $4^{gr},5$ de sodium ; on ajoute 27 grammes d'iodure d'éthyle à la masse blanche obtenue renfermant du glycol monosodé $C^4H^5NaO^4$, et l'on chauffe au bain-marie dans un ballon surmonté d'un tube à boule qui permet aux vapeurs dégagées de se condenser, et au produit condensé de refluer dans le ballon.

Au bout de quelques heures, la réaction est terminée. On plonge le ballon dans un bain d'huile qui a été chauffé graduellement jusqu'à 250°. On recueille, dans un récipient bien refroidi, 10 grammes d'un liquide limpide et éthéré ; dans le ballon, il est resté un résidu pesant 29 grammes et formé par de l'iodure de sodium. Le liquide éthéré a été soumis à la distillation ; l'ébullition a commencé à 110° ; le thermomètre est monté rapidement à 120° et la plus grande partie du liquide a passé entre 125° et 135°.

Ce dernier produit, distillé de nouveau, passe en entier vers 125° sous la forme d'un liquide éthéré, doué d'une odeur très-agréable.

Les deux liquides obtenus dans ces deux opérations sont des mélanges d'*éthylglycol* $C^8H^{10}O^4$ et de *diéthylglycol* $C^{12}H^{14}O^4$. L'éthylglycol prédomine beaucoup dans le liquide, dont le point d'ébullition est situé vers 135°. Ce produit s'est évidemment formé par la substitution d'un équivalent d'éthyle à l'équivalent de sodium du glycol. Il est mêlé de diéthylglycol

par la raison que, dans l'action du sodium sur le glycol, il se forme toujours une certaine quantité de glycol disodé $C^4H^4Na^2O^4$, indépendamment du glycol monosodé. Pour l'obtenir à l'état de pureté, il faudrait opérer sur de grandes quantités et séparer les deux éthylglycols par la distillation fractionnée.

Diéthylglycol. — On ajoute, par petits fragments, 2 grammes de potassium à $7^{gr},5$ du liquide éthéré renfermant l'éthylglycol. Ce métal attaque vivement l'éthylglycol, en dégageant de l'hydrogène : on obtient une masse solide, blanche, renfermant $C^4H^4(C^4H^5)KO^4$, à laquelle on ajoute 8 grammes d'iodure d'éthyle. La réaction est immédiate, et il se forme du diéthylglycol et de l'iodure de potassium.

Par la distillation, on obtient 9 grammes d'un liquide éthéré qui est traité de nouveau par un globule de potassium et par quelques gouttes d'iodure d'éthyle. Le liquide est rectifié en dernier lieu sur un excès de potassium.

Le diéthylglycol ainsi obtenu est un liquide incolore, très mobile, doué d'une odeur éthérée très-agréable.

Le diéthylglycol bout à 123°,5 à $0^m,7588$. Ce point d'ébullition le distingue de son isomère, l'acétal, qui bout à 104°. Sa densité à 0° est de 0,7993 ; sa densité de vapeur a été trouvée de 4,095.

ACTION DU NOIR DE PLATINE SUR LE GLYCOL.

Lorsqu'on humecte le noir de platine avec une goutte de glycol, la température s'élève immédiatement; des vapeurs blanches qui répandent l'odeur du caramel se dégagent ; le noir de platine rougit en quelques points, et le glycol disparaît en quelques instants, transformé en produits volatils, parmi lesquels prédominent l'acide carbonique et la vapeur d'eau. Cette action est très-vive.

On parvient à oxyder lentement le glycol, sous l'influence du noir de platine, en opérant de la manière suivante : Dans un matras à fond plat, on dispose un mélange de noir de platine et d'éponge de platine; on y fait arriver un courant d'acide carbonique, et quand tout l'air est chassé, on introduit dans le ballon du glycol dissous dans 3 fois son volume d'eau, de manière à bien humecter le platine. Au moment du mélange, on observe encore un dégagement de chaleur, mais cette action est limitée ; elle tient évidemment à cette circonstance que l'oxygène condensé par le noir de platine n'est pas déplacé ou n'est déplacé qu'incomplétement par l'acide carbonique. On engage ensuite dans le col du matras un tube droit, effilé et ouvert à son extrémité, et l'on abandonne à lui-même l'appareil ainsi disposé. L'air y pénètre peu à peu par diffusion, et l'oxydation du glycol s'accomplit lentement. Au bout de huit à dix jours, le contenu du matras est devenu fortement acide; on l'épuise avec de l'eau bouillante ; on sature avec de la chaux les liqueurs filtrées et on les évapore jusqu'à siccité. Lorsqu'on ajoute de l'alcool à la solution concen-

trée et ordinairement colorée du sel de chaux, on obtient un précipité qui est exprimé, puis redissous dans l'eau bouillante. Par le refroidissement, la solution laisse déposer de petits cristaux mamelonnés qui sont une combinaison de chaux et d'*acide glycolique*. Pour les purifier, on les précipite de nouveau par l'alcool et l'on redissout le précipité dans l'eau bouillante.

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LE GLYCOL.

Le glycol se dissout dans l'acide azotique monohydraté et le décompose énergiquement au bout de quelques instants. Des torrents de vapeurs rouges se dégagent, et, par le refroidissement de la liqueur, on obtient d'abondants cristaux d'acide oxalique.

La réaction est un peu moins vive avec l'acide azotique ordinaire et s'établit plus lentement; on la détermine sur-le-champ en chauffant légèrement. Indépendamment de l'acide oxalique, il se forme, dans ces conditions, une certaine quantité d'acide glycolique; mais l'acide oxalique est le produit principal de la réaction. On comprend d'ailleurs que l'acide azotique en excès peut porter son action sur l'acide oxalique lui-même, et donner naissance à un dégagement d'acide carbonique.

On peut modérer l'action de l'acide azotique sur le glycol en disposant les choses comme il suit : Au fond d'un large tube ou d'une éprouvette étroite, on introduit du glycol dissous dans 2 fois son volume d'eau; on y fait arriver ensuite, à l'aide d'un entonnoir étiré en pointe et plongeant jusqu'au fond de l'éprouvette, d'abord une couche d'eau, puis une couche d'acide azotique ordinaire égale à celle occupée dans le tube par le glycol étendu.

On retire ensuite l'entonnoir avec précaution, de manière à ne pas mêler les différentes couches, et l'on abandonne l'éprouvette à elle-même pendant huit jours. Le mélange se fait peu à peu par diffusion. Dès que l'acide azotique étendu arrive au contact du glycol, une coloration bleue se manifeste dans cette partie du liquide, et de petites bulles de gaz commencent à se dégager. Ces bulles de gaz recueillies sur le mercure sont incolores; on y constate facilement la présence de l'acide carbonique et celle du bioxyde d'azote. L'action se propage peu à peu dans les couches supérieures du liquide; elle est terminée lorsque tout dégagement de gaz a cessé. On évapore le liquide acide dans le vide sec au-dessus d'un vase renfermant de la chaux caustique. Au bout de quelques jours, le liquide s'est transformé en un sirop épais dans lequel on remarque quelques cristaux d'acide oxalique. On délaye ce sirop dans l'eau; on sature par la chaux, on filtre; on évapore au bain-marie et l'on ajoute de l'alcool absolu au liquide concentré. Il se forme un dépôt abondant de glycolate de chaux qui peut être purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau. Ce sel renferme 22,3 pour 100 d'eau de cristallisation qu'il perd à 100°.

Une solution concentrée et chaude de ce glycolate de chaux a été mêlée avec une solution concentrée d'azotate d'argent. La liqueur a légèrement bruni, et, par le refroidissement, elle a laissé déposer des paillettes presque incolores de glycolate d'argent.

Ce glycolate d'argent a été décomposé par l'hydrogène sulfuré, et la liqueur filtrée a été évaporée dans le vide. La solution sirupeuse s'est prise au bout de quelques jours en une masse de cristaux lamellaires d'acide glycolique pur.

ACTION DE L'HYDRATE DE POTASSE SUR LE GLYCOL.

On ajoute peu à peu à 5 grammes de glycol pur 8 grammes d'hydrate de potasse récemment fondu et pulvérisé. Le mélange est chauffé au bain d'huile vers 250°, dans un ballon surmonté d'un tube à dégagement. La matière se boursoufle sans noircir et laisse dégager en abondance du gaz hydrogène pur. Le résidu renferme une quantité très-notable d'oxalate de potasse, avec une petite quantité de carbonate et peut-être de glycolate de potasse. Ce résidu, dissous de nouveau dans l'eau, donne une solution colorée qui est neutralisée par l'acide azotique. Une petite portion de la liqueur neutre est précipitée par un excès d'azotate d'argent. On obtient de l'oxalate d'argent : lorsqu'on chauffe la liqueur filtrée, on observe une réduction du sel d'argent qu'elle tenait encore en dissolution. Le reste de la liqueur, renfermant l'oxalate de potasse, a été décomposé par l'acétate de plomb. L'oxalate précipité a été lavé, délayé dans l'eau, et décomposé par l'hydrogène sulfuré. On a obtenu ainsi de l'acide oxalique. La potasse exerce donc sur le glycol une action oxydante énergique, et l'acide oxalique prédomine parmi les produits de cette oxydation.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LE GLYCOL.

ACIDE SULFOGLYCOLIQUE.

L'acide sulfurique forme avec le glycol un éther acide qui donne un sel de baryte soluble. On prépare aisément ce composé en chauffant à 150° un mélange de quantités équivalentes de glycol et d'acide sulfurique, en ajoutant de l'eau et en neutralisant par le carbonate de baryte. La solution barytique, évaporée en consistance de sirop, donne par le refroidissement une masse solide blanche qui constitue le sulfoglycolate de baryte. Ce sel, analogue au sulfoglycérate de baryte de M. Pelouze, cristallise difficilement. Il est presque insoluble dans l'éther et dans l'alcool absolu, mais il se dissout facilement dans l'eau.

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR LE GLYCOL.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie, dans un tube fermé, du glycol saturé

de gaz chlorhydrique, et lorsqu'on ouvre le tube au bout de vingt-quatre heures, on observe que l'acide chlorhydrique a disparu. Le liquide est saturé de nouveau par ce gaz et chauffé une seconde fois. Le même traitement ayant été répété une troisième fois, le liquide émet des vapeurs d'acide chlorhydrique. L'action est alors terminée et le produit est soumis à la distillation fractionnée. Un peu d'eau chargée d'acide chlorhydrique passe d'abord ; mais le thermomètre s'élève bientôt à 110°, se maintient pendant quelque temps entre 110° et 114°, et finit par monter à 130°. Vers 140°, tout a passé à la distillation. Il ne reste donc plus de glycol.

Le produit qui passe de 110° à 114°, quoique abondant, n'est pas pur ; il est acide et renferme encore de l'eau. Après plusieurs distillations fractionnées, le point d'ébullition des liquides qui ont passé au-dessus de 114° se rapproche de 130°, et l'on finit par obtenir un liquide dont le point d'ébullition se maintient à 128° environ. Ce liquide est incolore, neutre au goût, soluble en toutes proportions dans l'eau. Exposé dans la flamme d'une lampe, il la colore en vert en brûlant lui-même.

Ce produit est le *glycol monochlorhydrique*, ou *chlorhydrine du glycol*, dont la composition peut être représentée par la formule $C^4H^5ClO^2$; il résulte évidemment de l'action d'un seul équivalent d'acide chlorhydrique sur 1 équivalent de glycol, et se forme en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol.}} + HCl = \underbrace{C^4H^5ClO^2}_{\text{Glycol monochlorhydrique.}} + 2HO$$

ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE SUR LE GLYCOL.

Le perchlorure de phosphore réagit avec une extrême énergie sur le glycol. Chaque fragment qu'on y projette, disparaît immédiatement en faisant entendre un bruit analogue à celui d'un fer rouge que l'on plonge dans l'eau. Il se dégage d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique. Pour modérer la réaction, il convient d'entourer d'un mélange réfrigérant le vase qui contient le glycol. A mesure que l'on ajoute du perchlorure de phosphore, le mélange s'épaissit ; mais il finit par se liquéfier de nouveau lorsque la quantité de perchlorure atteint le rapport de 2 équivalents pour 1 équivalent de glycol. La réaction étant beaucoup moins vive à la fin de l'opération, il est nécessaire, pour la compléter, d'enlever le vase du mélange réfrigérant. Lorsqu'elle est achevée, on soumet à la distillation fractionnée le liquide limpide obtenu et l'on recueille à part ce qui passe avant 100°. Les portions qui distillent au-dessus de cette température constituent essentiellement du chloroxyde de phosphore. Les premières parties sont formées par un mélange de chloroxyde de phosphore et de liqueur des Hollandais.

ACTION DE L'ACIDE IODHYDRIQUE SUR LE GLYCOL. — IODHYDRINE DU GLYCOL.

L'acide iodhydrique est absorbé avec force par le glycol et détermine en même temps un dégagement de chaleur. Le liquide devient épais, et est noirci par l'iode mis en liberté. Celui-ci étant enlevé par la potasse, il reste des cristaux blancs d'iodure d'éthylène.

Pendant que l'on fait passer le gaz iodhydrique à travers le glycol, si l'on empêche le liquide de s'échauffer en plongeant dans l'eau froide le vase qui le renferme, on obtient un produit liquide coloré en brun qui renferme l'iodhydrine du glycol, ou glycol monoiodhydrique.

L'iodhydrine du glycol n'a pas pu être obtenue à l'état de pureté à cause de sa solubilité dans l'eau et l'éther. L'hydrate de potasse la décompose comme les composés précédents.

ACTION DU CHLORURE DE ZINC SUR LE GLYCOL.

Des expériences récentes ont démontré que le corps âcre qui se produit par l'action du chlorure de zinc sur le glycol, et qui a reçu le nom d'*âcre-aldéhyde*, est un polymère de l'aldéhyde, et qu'il a pour formule $C^8H^8O^4$.

L'âcre-aldéhyde bout à 110° : il est miscible à l'eau, à l'alcool et à l'éther en toutes proportions et réduit instantanément la solution d'azotate d'argent ammoniacal. Sa saveur est extrêmement âcre et piquante, son odeur pénétrante. Sa densité à 0° a été trouvée égale à 1,033.

Le corps oléagineux qui se produit en même temps que l'âcre-aldéhyde est d'autant plus riche en carbone, qu'il bout à une température plus élevée, et finit par se rapprocher, dans sa composition, d'un hydrogène carboné de la formule générale n. C^4H^2. Cet hydrogène carboné prend naissance par une déshydratation de l'aldéhyde, conformément à l'équation suivante :

$$C^4H^4O^2 = C^4H^2 + H^2O^2.$$

(M. A. Bauer.)

ACTION DES CHLORURES ORGANIQUES MONOBASIQUES SUR LE GLYCOL ET SES ÉTHERS COMPOSÉS.

Les chlorures d'acétyle et de butyryle agissent avec une grande énergie sur le glycol à la température ordinaire, avec dégagement d'acide chlorhydrique et volatilisation d'une partie du chlorure employé; mais si l'on mélange les substances dans un tube refroidi, on peut sceller ce tube à la lampe avant que la réaction ait commencé. Les produits que l'on obtient en employant le chlorure d'acétyle après avoir chauffé le tube pendant quelques heures au bain-marie, sont de l'eau et du *glycol acétochlorhydrique*.

Les deux phases de la réaction peuvent être exprimées par les équations :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + 2(C^4H^3O^2,Cl) = \left\{\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2 + C^4H^4O^4 + HCl.$$
$$Cl.$$

$$HCl + \left\{\begin{matrix}C^4H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + C^4H^4O^4 = \left\{\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2 + H^4O^4.$$
$$Cl.$$

Si le mélange se fait à la température ordinaire, et si on laisse dégager l'acide chlorhydrique avant de fermer et de chauffer le tube, on obtient, outre les produits précédents, du glycol monoacétique. La deuxième des équations mentionnées plus haut se transforme alors dans la suivante :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4 + C^4H^4O^4 = \left\{\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^4 + H^2O^2.$$

Les éthers du glycol à un seul radical acide, traités par un chlorure du même radical ou d'un radical différent, donnent naissance à un autre éther à deux radicaux du même acide ou d'acides différents, à un chlorure de la forme $\left\{\begin{matrix}C^4H^4\\R\end{matrix}\right\}O^2$ et à de l'eau. La réaction a lieu
$$Cl$$
entre 2 équivalents de l'éther et 1 équivalent de chlorure, et s'accomplit comme la précédente en deux phases :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\R\\H\end{matrix}\right\}O^4 + R'Cl = \left\{\begin{matrix}C^4H^4\\R\end{matrix}\right\}O^2 + \left\{\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}O^2.$$
$$Cl.$$

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\R\\H\end{matrix}\right\}O^4 + \left\{\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}O^2 = \left\{\begin{matrix}C^4H^4\\R\\R'\end{matrix}\right\}O^4 + H^4O^4.$$

C'est ainsi que, par la réaction du chlorure d'acétyle sur le glycol monoacétique, on obtient du glycol acétochlorhydrique et du glycol diacétique, et que, par la réaction du chlorure de butyryle sur le glycol monoacétique, on obtient du glycol acétochlorhydrique et du glycol butyracétique. (M. Lourenço.)

ALDÉHYDE GLYCOLIQUE. — GLYOXAL.

Le glyoxal se trouve parmi les produits de l'oxydation de l'alcool au moyen de l'acide azotique.

Pour l'isoler, on traite par une solution concentrée de bisulfite de

soude le liquide sirupeux qui reste après l'évaporation de la solution alcoolique dans laquelle le glyoxylate de chaux s'est déposé. Au bout de quelques heures, il se forme des croûtes cristallines. On les purifie par de nouvelles cristallisations dans l'eau. Le corps ainsi obtenu constitue une combinaison de glyoxal et de bisulfite de soude. Il forme de petits cristaux durs, solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. La solution aqueuse précipite les sels de plomb et de baryum.

Les acides sulfurique et chlorhydrique étendus décomposent lentement cette combinaison en dégageant de l'acide sulfureux. L'acide azotique l'oxyde rapidement en transformant le glyoxal en acide oxalique.

Il existe une combinaison de bisulfite d'ammoniaque et de glyoxal. Elle se produit directement et avec un grand dégagement de chaleur par le mélange des deux substances. Elle cristallise en prismes brillants.

Lorsqu'on mélange des solutions concentrées de la combinaison de bisulfite de soude et de glyoxal, et de chlorure de baryum, et qu'on abandonne le mélange pendant quelques jours à lui-même, il se forme peu à peu des cristaux durs qui sont une combinaison de bisulfite de baryte et de glyoxal.

Lorsqu'on dissout cette dernière combinaison dans l'eau, qu'on précipite la baryte par l'acide sulfurique et qu'on évapore la solution à siccité à 100°, l'acide sulfureux se dégage et le glycol reste sous la forme d'une masse solide, amorphe, transparente, jaunâtre.

Cette substance est déliquescente et se dissout avec la plus grande facilité dans l'eau, l'alcool et l'éther. La solution aqueuse se trouble par l'acétate neutre de plomb; par l'addition de l'ammoniaque, il se forme un abondant précipité blanc. L'hydrogène sulfuré réagit sur le glyoxal : avec l'azotate d'argent ammoniacal, il se forme un miroir métallique. Lorsqu'on dirige un courant de gaz ammoniac dans une solution éthérée de glyoxal, on obtient un précipité blanc de glyoxal-ammoniaque.

Les alcalis caustiques transforment immédiatement le glyoxal en glycolates.

Une solution aqueuse de glyoxal, évaporée au bain-marie avec une petite quantité d'acide azotique, laisse un résidu d'acide glyoxylique.

Un excès d'acide azotique transforme le glyoxal en acide oxalique.

L'acide glycolique lui-même se transforme en acide oxalique sous l'influence de l'acide azotique concentré. (M. H. Debus.)

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LE GLYOXAL.

Lorsqu'on chauffe de 60° à 70° une solution sirupeuse de glyoxal et lorsqu'on la mélange avec trois fois son volume d'une solution concentrée et chaude d'ammoniaque, la liqueur se colore en brun foncé; une légère effervescence se produit, et, au bout de quelques minutes, il se

sépare de petites aiguilles. Le mélange est exposé à une température de 60° à 70° jusqu'à ce que la quantité des cristaux n'augmente plus. Après le refroidissement, ces cristaux sont recueillis sur un filtre et lavés à l'eau froide. Ils constituent une base particulière, la *glycosine*. Pour la purifier, on la dissout dans l'acide chlorhydrique très-étendu : on agite la solution avec du charbon animal et l'on filtre. L'ammoniaque, ajoutée par petites portions à la liqueur, en précipite la nouvelle base sous la forme d'une poudre cristalline. Si cette poudre n'était pas tout à fait incolore, il faudrait recommencer le traitement qui vient d'être indiqué.

La glycosine, ainsi préparée, constitue une poudre légère, blanche, formée par de petits prismes striés et tronqués. Lorsqu'on la pulvérise, elle devient tellement électrique, que la majeure partie est projetée hors du mortier. Chauffée sur une lame de platine, elle se volatilise sans fondre et sans laisser de résidu.

La glycosine, exposée entre deux verres de montre à la chaleur d'un bain de sable, se sublime en magnifiques aiguilles. Elle est grasse au toucher, sans odeur et sans saveur. Elle est presque insoluble dans l'eau froide, et la petite quantité qui se dissout dans l'eau bouillante, se sépare presque en entier, par le refroidissement, en longues aiguilles. L'acide chlorhydrique et l'acide acétique la dissolvent avec la plus grande facilité. La solution chlorhydrique, concentrée au bain-marie et abandonnée à elle-même, donne de magnifiques cristaux de chlorhydrate de glycosine. Ce sel, qui ressemble au sulfocyanure de potassium, possède les réactions suivantes :

Azotate d'argent. — Précipité abondant, insoluble dans l'acide azotique.

Potasse, ammoniaque, eau de chaux. — Précipité de glycosine affectant la forme d'une poudre blanche cristalline.

Oxalate d'ammoniaque. — Précipité cristallin d'oxalate de glycosine.

Iodure de potassium, sesquichlorure de fer. — Pas de précipité.

Chlorure de cuivre. — Précipité vert formé par des aiguilles concentriques.

Sublimé. — Précipité cristallin et dense qui se dissout facilement dans l'acide chlorhydrique étendu.

Le sel double que le chlorhydrate de glycosine forme avec le chlorure de platine, est une poudre cristalline, d'un beau jaune, peu soluble dans l'eau froide. Une grande quantité d'eau paraît lui enlever du chlorure de platine.

L'eau mère brune, qui a laissé déposer les cristaux de glycosine, contient une autre base, la *glyoxaline*. Pour l'obtenir, on évapore ces eaux mères à siccité à une douce chaleur. Il reste un résidu brun. On le mêle avec deux fois son volume d'une solution tiède et saturée d'acide oxalique. Bientôt il se dépose une quantité considérable de beaux cristaux qui sont purifiés par le charbon animal et par plusieurs cristallisations dans l'eau.

L'oxalate de glyoxaline ainsi obtenu forme des prismes incolores, beaucoup plus solubles dans l'eau chaude que dans l'eau froide, de telle sorte qu'une solution saturée à chaud cristallise pendant le refroidissement. Cet oxalate, chauffé sur une lame de platine, fond facilement et se volatilise en fumées blanches.

Pour isoler la base, on ajoute de la craie à la solution de l'oxalate acide et l'on chauffe pendant quelque temps au bain-marie. Lorsque le dégagement de l'acide carbonique a cessé, on filtre et l'on évapore la liqueur filtrée au bain-marie. La glyoxaline finit par cristalliser.

Elle se dépose d'une solution sirupeuse en cristaux disposés en faisceaux concentriques. Elle est très-fusible, exhale une faible odeur de poisson et se volatilise à une température élevée en répandant des fumées blanches épaisses. A l'air humide, elle tombe en déliquescence. L'eau la dissout facilement. La solution de glyoxaline brunit le papier de curcuma et bleuit le papier de tournesol rouge. Elle neutralise les acides énergiques, précipite le sesquichlorure de fer, le bichlorure de cuivre et l'azotate d'argent ; l'hydrate de cuivre s'y dissout avec une belle couleur bleue. Elle ne précipite pas les sels de chaux.

Lorsqu'on ajoute du chlorure de platine à une solution concentrée de chlorhydrate de glyoxaline, il se forme immédiatement un beau précipité jaune, cristallin, de chlorure double de platine et de glyoxaline, qui est peu soluble dans l'eau froide, mais se dissout facilement dans l'eau bouillante.

La dissolution brune qui a laissé déposer l'oxalate acide de glyoxaline, renferme de l'acide formique. (M. H. DEBUS.)

ACIDE GLYCOLIQUE. $C^4H^3O^5,HO$.

C^4	300,00	.....	31,58
H^3	37,50	.....	3,94
O^5	500,00	.....	52,62
HO	112,50	.....	11,74
	950,00		100,00

L'acide glycolique pur cristallise très-bien dans le vide, mais il est déliquescent.

Il peut être obtenu en faisant arriver de l'acide azoteux dans une dissolution de glycocolle. Il se dégage de l'azote et il se forme de l'acide glycolique. En agitant la liqueur avec de l'éther, on enlève ce dernier acide qui se dépose par l'évaporation de l'extrait éthéré.

L'acide glycolique se produit aussi lorsqu'on fait bouillir pendant quelques jours l'acide benzoglycolique avec de l'eau contenant une petite quantité d'acide sulfurique. Par la concentration, la liqueur laisse déposer de l'acide benzoïque. On décante les eaux mères qui recouvrent cet acide, et, après les avoir neutralisées par le carbonate de baryte, on les

évapore jusqu'à consistance sirupeuse. Elles donnent, au bout de peu de temps, une cristallisation abondante de glycolate de baryte. Ce sel, décomposé par l'acide sulfurique, donne l'acide glycolique.

(MM. STRECKER et SOCOLOFF.)

L'acide glycolique peut encore être obtenu en chauffant l'acide tartronique à une température de 180° et en le maintenant à cette température jusqu'à ce que le dégagement de gaz soit presque nul : il reste dans la cornue une matière visqueuse peu colorée, qui se solidifie et devient cassante après deux ou trois jours. Cette matière est broyée, lavée à l'eau chaude, séchée rapidement entre des feuilles de papier, puis dans le vide. C'est alors une poudre blanche, presque sans saveur, insoluble dans l'eau froide, très-peu soluble dans l'eau chaude. Elle fond vers 180°, en ne perdant pas d'eau. Si on la dissout dans une solution chaude de potasse, jusqu'à neutralisation, et si on la traite par l'azotate d'argent, elle donne un précipité floconneux qui cristallise ensuite spontanément et peut être purifié par des dissolutions dans l'eau chaude et des cristallisations successives.

Ce sel, décomposé par l'acide chlorhydrique, donne une liqueur qui, filtrée et évaporée dans le vide, fournit des cristaux d'acide glycolique.

(M. DESSAIGNES.)

L'acide glycolique est en outre un des produits d'oxydation de l'alcool par l'acide azotique (M. H. DEBUS) ; il se forme aussi par l'oxydation du glycol (MM. Ad. WURTZ, H. DEBUS).

L'acide glycolique peut se produire au moyen de l'acide monochloracétique par la fixation des éléments de l'eau.

Lorsqu'on chauffe le monochloracétate de potasse pendant longtemps, de 110° à 120°, ce sel brunit et prend une réaction acide. Lorsqu'on épuise la matière par l'eau, il se dissout du chlorure de potassium et de l'acide glycolique, en même temps qu'il reste une poudre blanche. Cette poudre, qui paraît être du glycolide, est un peu soluble dans l'eau bouillante ; elle se transforme au bout de quelque temps en acide glycolique. L'eau de chaux la convertit en glycolate de chaux.

Si, dans cette réaction, il ne se forme que peu de glycolide et beaucoup d'acide glycolique, cette circonstance tient à ce que le monochloracétate de potasse renferme de l'eau de cristallisation qu'on ne peut lui enlever sans qu'il se décompose. Le mélange de chlorure de potassium et d'acide glycolique étant évaporé à siccité, on épuise le résidu par l'alcool éthéré qui dissout l'acide glycolique, et le laisse, après l'évaporation, sous la forme d'un sirop jaunâtre.

L'acide glycolique ainsi préparé ne cristallise pas ; mais lorsqu'on le sépare du sel d'argent par l'hydrogène sulfuré, et qu'on évapore la solution au bain-marie, le résidu sirupeux se prend en beaux cristaux rayonnés. Ces cristaux, très-déliquescents, sont solubles dans l'alcool et dans l'éther. (M. KÉKULÉ.)

Le *glycolate de chaux* peut être obtenu en faisant bouillir l'acide gly-

colique sec avec de l'eau de chaux et en précipitant l'excès de chaux par l'acide carbonique. La solution moyennement concentrée laisse déposer, par le refroidissement, des groupes d'aiguilles extrêmement déliées, qui emprisonnent beaucoup d'eau mère. Ces cristaux renferment de l'eau de cristallisation qu'ils perdent à 100°. Le sel calciné se boursoufle beaucoup et se transforme en carbonate. (M. KÉKULÉ.)

GLYCOLIDE.

La matière insoluble provenant de la distillation sèche de l'acide tartronique est à l'acide glycolique ce que le lactide est à l'acide lactique. Cette matière bien lavée est sans saveur; mais, en séchant, elle prend un léger goût acide, provenant sans doute d'une hydratation partielle.

Le glycolide s'hydrate entièrement par un très-long séjour dans l'eau chaude. On obtient ainsi un acide incristallisable qui, neutralisé par un alcali et précipité à chaud par l'azotate d'argent, donne des cristaux de glycolate d'argent. (M. DESSAIGNES.)

Le *glycolate d'argent* s'obtient en traitant une solution aqueuse chaude et concentrée de glycolate de chaux par l'azotate d'argent. La liqueur, en se refroidissant, laisse déposer des paillettes cristallines de glycolate d'argent. Ce sel, peu soluble dans l'eau froide, se dissout dans l'eau chaude en se réduisant partiellement. (M. KÉKULÉ.)

GLYCOLAMIDE.

La glycolamide, qui possède la composition du glycocolle, mais en diffère par ses propriétés, peut être obtenue en chauffant au bain d'huile le bitartronate d'ammoniaque. Ce sel fond vers 150°, et dégage en bouillonnant une grande quantité d'acide carbonique. Au bout de quelque temps, le dégagement de gaz se ralentit beaucoup. Si l'on interrompt alors l'opération, on a un sirop épais, incolore, déliquescent, qui est probablement du glycolate d'ammoniaque. Si l'on continue à chauffer pendant une heure ou deux, le col de la cornue se tapisse de cristaux de carbonate d'ammoniaque; le résidu se prend cette fois, par le refroidissement, en une masse cristalline un peu brune. Cette masse, purifiée par des cristallisations réitérées, donne de beaux cristaux incolores de glycolamide, très-soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, ayant une saveur fade et légèrement douce. La solution de ce corps ne précipite ni le chlorure de platine, ni aucun sel métallique. La glycolamide est légèrement acide au papier réactif. Traitée par la potasse, la soude ou la baryte, à froid, elle se dissout sans se décomposer, mais ne se combine pas avec ces bases; mais lorsqu'on chauffe, l'ammoniaque se dégage avec abondance.

La glycolamide se produit encore en dissolvant le glycolide dans l'ammoniaque avec l'aide de la chaleur. (M. DESSAIGNES.)

GLYCOCOLLE. — SUCRE DE GÉLATINE. $C^4H^5AzO^4$.

C^4	300,00		32,00
H^5	62,50		6,66
Az	175,00		18,66
O^4	400,00		42,68
	937,50		100,00

Le glycocolle qui, en raison de ses propriétés, de sa composition et de son mode de formation, peut être considéré comme le trait d'union de la série acétique et de la série glycolique, a été découvert par Braconnot: ses propriétés et sa composition ont été déterminées par MM. Boussingault et Horsford.

Le glycocolle est blanc, cristallin, d'une saveur sucrée, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther. Il n'exerce aucune action sur les réactifs colorés et ne fermente pas au contact de la levûre de bière. Lorsqu'on le soumet à la distillation, il brunit vers 270°, en subissant une fusion partielle, puis il se décompose en donnant des produits ammoniacaux et un sublimé cristallin.

Les cristaux de glycocolle, traités par une dissolution bouillante de potasse, prennent d'abord une coloration rouge qui disparaît ensuite par une ébullition prolongée.

La même teinte rouge se manifeste lorsqu'on fait réagir la baryte ou l'oxyde de plomb sur une dissolution bouillante de glycocolle.

La potasse caustique en fusion attaque le glycocolle sans le colorer en rouge : il se dégage de l'hydrogène, de l'ammoniaque, et il se produit du cyanure de potassium et de l'oxalate de potasse. (M. Schwartz.)

Le glycocolle, soumis à l'action du gaz azoteux, se transforme en acide glycolique, ainsi que l'exprime l'équation suivante :

$$C^4H^5AzO^4 + AzO^3 = C^4H^4O^6 + HO + 2Az.$$

Le glycocolle sec, distillé sur de la baryte, donne de la méthyliaque, qui, toutefois, se trouve toujours mélangée d'ammoniaque.

(M. Cahours.)

Le glycocolle, semblable à l'urée, s'unit avec les acides, le chlorure de platine et avec un grand nombre de sels métalliques.

Voici les formules de plusieurs de ces composés :

Azotate de glycocolle.....	$C^4H^5AzO^4,AzO^5,HO$.
Chlorhydrate de glycocolle...	$C^4H^5AzO^4,HCl$.
Acétate de glycocolle.....	$C^4H^5AzO^4,C^4H^3O^3,HO$

Il existe aussi des combinaisons de glycocolle avec les bases et les oxydes métalliques.

Nous donnons ici les formules des composés les mieux connus :

$ZnO,C^4H^5AzO^4,HO.$
$CdO,C^4H^5AzO^4,HO.$
$PbO,C^4H^5AzO^4.$
$CuO,C^4H^5AzO^4,HO.$
$HgO,C^4O^5AzO^4,HO.$
$AgO,C^4H^5AzO^4.$

Les agents d'oxydation, tels que la dissolution aqueuse de chlore, l'acide azotique, un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, le permanganate de potasse, convertissent le glycocolle en un acide azoté peu connu.

Le chlore gazeux transforme le glycocolle en un corps brun incristallisable.

Le brôme et l'iode donnent des combinaisons analogues.

(M. MULDER.)

Le glycocolle, distillé avec un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, fournit de l'acide cyanhydrique pur.

On peut obtenir le glycocolle en faisant réagir les alcalis sur l'acide cholique ; mais, en général, on prépare le glycocolle par les deux procédés suivants :

1° On fait bouillir l'acide hippurique avec 4 parties d'acide chlorhydrique concentré : l'acide hippurique se dédouble alors en acide benzoïque qui cristallise par le rèfroidissement de la liqueur, et en glycocolle qui reste en combinaison avec l'acide chlorhydrique ; en décomposant le chlorhydrate de glycocolle par un alcali, en présence de l'alcool absolu, on obtient le glycocolle pur en petits cristaux blancs.

2° On mêle 12 grammes de gélatine avec 24 grammes d'acide sulfurique concentré. Après un jour de repos, ce mélange, étendu de 100 grammes d'eau, maintenu en ébullition pendant cinq heures, saturé par la craie, filtré et évaporé à consistance sirupeuse, laisse déposer des cristaux de glycocolle.

Le glycocolle peut encore être obtenu au moyen de l'acide monochloracétique. Chauffe-t-on, en effet, de l'acide monochloracétique avec une dissolution d'ammoniaque dans l'alcool affaibli, il se sépare du chlorhydrate d'ammoniaque et du glycocolle. Le glycocolle paraît donc devoir être considéré comme l'*acide acétamique* (M. CAHOURS.)

ACIDE DIGLYCOLIQUE. — ACIDE PARAMALIQUE — ACIDE ISOMALIQUE.

L'acide de glycolique peut être obtenu par l'action de la soude sur l'acide chloracétique (M. HEINTZ), ou en oxydant l'alcool diéthylénique (M. WURTZ).

Pour obtenir cet acide en quantité notable, il suffit de sursaturer l'acide chloracétique par l'eau de chaux, et de faire bouillir jusqu'à ce

que la réaction acide apparaisse de nouveau. En ajoutant une seconde fois de l'hydrate de chaux, en faisant bouillir jusqu'à ce qu'il se produise une réaction acide, et en réitérant plusieurs fois ce traitement, on obtient finalement une liqueur alcaline dans laquelle on fait passer un courant d'acide carbonique, et l'on filtre à chaud. Par le refroidissement, il se dépose une abondante cristallisation de diglycolate de chaux. On évapore les eaux mères; on reprend le résidu par l'alcool pour enlever le chlorure de calcium, et l'on fait cristalliser de nouveau. On obtient ainsi une nouvelle quantité de diglycolate de chaux; les eaux mères restantes renferment du glycolate de chaux.

L'acide diglycolique s'obtient en beaux cristaux, en décomposant le diglycolate de plomb par l'hydrogène sulfuré et en évaporant la dissolution.

Les cristaux d'acide diglycolique renferment $C^8H^6O^{10} + 2HO$: ils s'effleurissent à l'air.

L'acide diglycolique est incolore, fortement acide. Sa solution n'agit pas sur la lumière polarisée. Il fond à 150°, et se prend par le refroidissement en une masse cristalline.

Diglycolates de potasse. — Il existe deux diglycolates de potasse : un sel acide et un sel neutre.

Le *diglycolate acide de potasse*, qui cristallise en prismes, est anhydre.

Le *diglycolate neutre de potasse* cristallise, par évaporation au-dessus de l'acide sulfurique, en longues aiguilles, déliquescentes, insolubles dans l'alcool.

Diglycolates de soude. — Le *diglycolate acide de soude* est anhydre et plus soluble dans l'eau que le sel de potasse correspondant.

Le *diglycolate neutre de soude*, évaporé à l'air sec, se prend en une masse de cristaux peu nets qui n'est pas déliquescente.

Diglycolates d'ammoniaque. — Le *diglycolate acide d'ammoniaque* ressemble aux sels acides de potasse et de soude. Il cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, tabulaires.

Le *diglycolate neutre d'ammoniaque* a été obtenu en une masse cristalline, très-soluble dans l'eau, mais ayant une faible réaction acide provenant sans doute d'une décomposition partielle.

Diglycolate double de soude et de potasse. — En saturant le diglycolate acide de potasse par la soude, on obtient un sel cristallisable qui renferme $C^8H^4O^8,KO,NaO + 4HO$.

Le *diglycolate de magnésie* peut être préparé en saturant l'acide diglycolique par l'hydrate de magnésie. Il se présente en petits prismes microscopiques, peu solubles dans l'eau et renfermant $C^8H^4O^8,2MgO + 6HO$.

Le *diglycolate de chaux* contient 12 équivalents d'eau, qui ne sont chassés complétement qu'à la température de 180°. Il cristallise en belles aiguilles, très-peu solubles dans l'eau.

Le *diglycolate de strontiane* et le *diglycolate de baryte* renferment

2 équivalents d'eau, et constituent des précipités cristallins. Ce dernier, obtenu au moyen du chlorure de baryum et du diglycolate d'ammoniaque, entraîne une certaine quantité de chlorhydrate d'ammoniaque qu'on ne peut pas enlever par le lavage, mais seulement par dissolution et cristallisation.

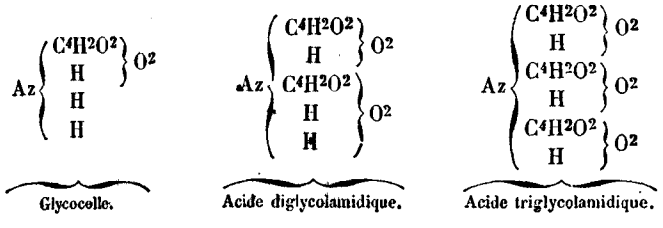
Le *diglycolate de zinc* s'obtient en mélangeant un diglycolate alcalin neutre avec du sulfate de zinc. Le diglycolate de zinc ainsi précipité se transforme peu à peu en gros cristaux qui deviennent blancs et opaques dans l'eau bouillante sans s'y dissoudre. Lorsque les liqueurs sont assez étendues pour ne pas donner immédiatement un précipité, elles déposent, par l'évaporation, des lamelles de diglycolate de zinc anhydre. Les eaux mères, évaporées lentement à froid, fournissent de petits cristaux brillants, prismatiques, qui contiennent 6 équivalents d'eau.

Le *diglycolate de cuivre* est très-peu soluble dans l'eau et se précipite lorsqu'on mélange des solutions concentrées d'un diglycolate alcalin et de sulfate de cuivre. Il est très-peu cristallin et paraît contenir un équivalent d'eau.

Le *diglycolate de plomb*, $C^8H^4O^8,2PbO$, forme des prismes microscopiques, d'un beau blanc, anhydres, insolubles dans l'eau, solubles dans les acides azotique et chlorhydrique. (M. Heintz.)

ACIDE DIGLYCOLAMIDIQUE. — ACIDE TRIGLYCOLAMIDIQUE.

La réaction de l'ammoniaque en dissolution sur l'acide monochloracétique produit, non-seulement du glycocolle, mais encore, outre une petite quantité d'acide glycolique, deux acides, l'un bibasique, l'autre tribasique. Ces deux acides peuvent être considérés comme étant de l'ammoniaque dans laquelle 2 ou 3 équivalents d'hydrogène sont remplacés par le résidu $\left.\begin{matrix}C^4H^2O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2$, qui, dans le glycocolle, se substitue à un seul équivalent d'hydrogène :



M. Heintz désigne ces nouveaux acides sous les noms d'*acides diglycolamidique* et *triglycolamidique*.

La séparation de ces corps s'effectue au moyen des sels de chaux. Le triglycolamidate de chaux est très-peu soluble dans l'eau bouillante ; le diglycolamidate et le glycolate y sont très-solubles. Ce dernier sel est

peu soluble dans l'eau froide, dans laquelle le diglycolamidate n'est pas soluble. Enfin, le diglycolamidate de cuivre est très-peu soluble.

Les cristaux d'acide triglycolamidique sont incolores, limpides, très-peu solubles dans l'eau. Leur solution ammoniacale donne avec le chlorure de baryum un précipité cristallin.

Le triglycolamidate bibasique de baryte cristallise en prismes rhomboïdaux. Il renferme $2(C^{12}H^7AzO^{10},2BaO) + 6HO$.

L'acide diglycolamidique constitue de grands et beaux cristaux anhydres, plus solubles dans l'eau que ceux de l'acide précédent, mais moins solubles que le glycocolle.

ACIDE GLYOXYLIQUE. $C^4H^2O^6 = C^4HO^5,HO$.

L'acide glyoxylique s'obtient de la manière suivante :

On verse successivement dans un flacon étroit et allongé 220 grammes d'alcool à 80 pour 100, 100 grammes d'eau et 200 grammes d'acide azotique fumant, en ayant soin que les couches des trois liquides ne se mêlent pas. On abandonne le tout à lui-même pendant six à huit jours à une température de 20° à 22°. Au bout de ce temps, le dégagement de gaz qui se produit dans les premiers jours a cessé, et les liquides se sont mélangés. On y trouve de l'acide azotique, de l'acide formique, de l'acide acétique, de l'acide glycolique, des éthers composés, des aldéhydes et de *l'acide glyoxylique*. Quant à l'éther azoteux, il s'est dégagé entièrement; en effet, la température à laquelle le mélange a été exposé est supérieure au point d'ébullition de cet éther.

Le liquide acide est évaporé au bain-marie par portions de 20 à 30 grammes, jusqu'à consistance sirupeuse. Les résidus dissous dans l'eau sont réunis et la liqueur est neutralisée par la craie. La solution neutre est mélangée avec son volume d'alcool qui précipite des sels de chaux en grande quantité. Ce précipité est recueilli sur un linge, exprimé et épuisé à plusieurs reprises par l'eau bouillante; les liqueurs aqueuses, abandonnées à elles-mêmes, laissent déposer au bout de quelques heures des cristaux de glyoxylate de chaux. L'eau mère en fournit une nouvelle quantité par l'évaporation. Les dernières eaux mères renferment du glycolate de chaux.

Pour obtenir l'acide glyoxylique, on décompose la solution du sel de chaux par l'acide oxalique et l'on évapore dans le vide la solution filtrée. On obtient ainsi l'acide glyoxylique sous forme d'un liquide sirupeux, épais et faiblement coloré en jaune.

L'acide glyoxylique se dissout dans l'eau avec la plus grande facilité en donnant une liqueur acide qui décompose les carbonates alcalins avec effervescence. L'oxyde d'argent s'y dissout partiellement, tandis qu'une autre portion est détruite.

Lorsqu'on chauffe dans une cornue à 100° une solution d'acide glyoxylique, il passe d'abord de l'eau, puis une solution d'acide glyoxy-

lique non décomposé. L'acide sirupeux, chauffé dans un tube bouché, entre en ébullition et se volatilise en laissant un résidu noir.

(M. H. Debus.)

GLYOXYLATE DE POTASSE.

Le glyoxylate de potasse s'obtient en saturant presque entièrement l'acide glyoxylique par le carbonate de potasse et en évaporant la solution encore acide dans le vide. Cette dissolution, arrivée à un certain degré de concentration, est précipitée par l'alcool. Il s'en sépare une couche oléagineuse qui finit par se concréter en une masse cristalline de glyoxylate de potasse. Ce sel est déliquescent.

GLYOXYLATE D'AMMONIAQUE. C^4HO^5,AzH^3,HO.

Le glyoxylate d'ammoniaque a été préparé en précipitant une solution de glyoxylate de chaux par une quantité équivalente d'oxalate d'ammoniaque et en évaporant dans le vide la solution filtrée. Il constitue de petits cristaux prismatiques, incolores et facilement solubles dans l'eau. La solution concentrée devient jaune lorsqu'on la fait bouillir ou qu'on l'évapore à 100°. Elle forme immédiatement des précipités blancs, cristallins, avec l'azotate d'argent et l'acétate de plomb ; avec le sulfate de cuivre, le précipité se produit seulement au bout de quelque temps.

GLYOXYLATE DE CHAUX.

Le glyoxylate de chaux, préparé comme nous l'avons indiqué en traitant de la préparation de l'acide glyoxylique, cristallise en prismes durs, qui ne perdent rien de leur poids lorsqu'on les chauffe de 160° à 170°. A 180°, il perd de l'eau et de l'acide carbonique, et il reste du carbonate, de l'oxalate et du glycolate de chaux, mélangés à une matière résineuse. Chauffé sur une lame de platine, il répand l'odeur du sucre qui brûle, et laisse un résidu de carbonate de chaux. Une partie de ce sel exige, à 8°, 177 parties d'eau pour se dissoudre. Cette solution, que l'on peut faire bouillir pendant longtemps sans qu'elle se décompose, est précipitée par l'alcool et possède d'ailleurs les caractères suivants :

Elle n'est précipitée ni par l'azotate de baryte, ni par le chlorure de cuivre, ni par l'azotate d'argent. A chaud, elle réduit ce dernier réactif en donnant un enduit miroitant d'argent métallique. L'acétate de plomb y produit un précipité cristallin, qui se dissout facilement dans l'acide acétique. L'eau de chaux y forme un précipité floconneux ; l'acide oxalique en précipite complétement la chaux.

Lorsqu'on ajoute de l'eau de chaux à une solution de glyoxylate de chaux, il se forme à froid un abondant précipité qui constitue un sel basique. Ce précipité se décompose lentement à froid et rapidement par l'ébullition, en formant de l'oxalate de chaux et du glycolate de chaux.

Le glycolate de chaux peut quelquefois être obtenu en longues aiguilles

très-minces qui offrent avec l'eau mère interposée l'apparence d'une gelée. Ces cristaux présentent la même composition que les cristaux prismatiques.

Dans la préparation du glyoxylate de chaux, on obtient par le traitement des eaux mères une combinaison double de glycolate et de glyoxylate de chaux. (M. H. DEBUS.)

GLYOXYLATE DE BARYTE. $C^4HO^5,BaO + 4HO$.

Le glyoxylate de baryte se prépare en faisant digérer à la température ordinaire de l'acide glyoxylique étendu avec du carbonate de baryte, jusqu'à ce que l'acide soit neutralisé, et en l'évaporant dans le vide. A un certain degré de concentration, le liquide laisse déposer de petits cristaux de glyoxylate de baryte.

Lorsqu'on chauffe ce composé à 120°, ou qu'on fait bouillir sa solution aqueuse, il est partiellement décomposé en oxalate de baryte et en acide glyoxylique.

GLYOXYLATE DE ZINC.

Le glyoxylate de zinc constitue un précipité blanc, cristallin, qui est obtenu par double décomposition, au moyen d'une dissolution concentrée de glyoxylate de chaux et de l'acétate de zinc.

Ce sel est légèrement soluble dans l'eau : il est aisément dissous par les acides acétique et chlorhydrique et par la potasse caustique. Il contient 2 atomes d'eau qui ne peuvent pas en être séparés sans décomposition.

GLYOXYLATE D'ARGENT. $C^4HO^5,AgO + 2HO$.

Le glyoxylate d'argent s'obtient par double décomposition au moyen de l'azotate d'argent et du glyoxylate d'ammoniaque.

Il présente l'aspect d'une poudre blanche cristalline. (M. H. DEBUS.)

OXYDE D'ÉTHYLÈNE. $C^4H^4O^2$.

L'oxyde d'éthylène est isomérique avec l'aldéhyde. Il s'en distingue par quelques-unes de ses propriétés; il s'en rapproche par d'autres. Sous la pression de $0^m,7465$, il bout à $+ 13°,5$; l'aldéhyde bout à 21°. Comme l'aldéhyde, l'oxyde d'éthylène se dissout en toutes proportions dans l'eau et réduit l'azotate d'argent. L'oxyde d'éthylène, mélangé avec l'éther ammoniacal, ne forme pas les cristaux bien connus qui caractérisent l'aldéhyde. Le perchlorure de phosphore attaque l'oxyde d'éthylène avec une grande violence et le convertit en chlorure d'éthylène, en même temps qu'il se forme du chloroxyde de phosphore.

L'oxyde d'éthylène est doué d'une grande tendance à s'unir avec les autres corps : il forme, avec l'hydrogène naissant, de l'alcool; avec l'oxygène, de l'acide glycolique; avec le brôme, du bromure d'oxyde d'éthylène; il se combine directement avec l'eau pour former du glycol; il s'unit avec l'ammoniaque, et donne ainsi des combinaisons basiques composées de la somme des constituants. Il joue, dans certains cas, le

rôle d'un véritable oxyde, et donne, par son union directe avec les acides des combinaisons, les éthers composés du glycol, entièrement comparables aux sels de la chimie inorganique. (M. Ad. Wurtz.)

L'oxyde d'éthylène s'obtient par la décomposition du glycol monochlorhydrique au moyen d'une solution aqueuse de potasse : il se forme du chlorure de potassium et il se dégage un gaz ou plutôt une vapeur inflammable, brûlant à la manière du gaz oléfiant, qui est l'oxyde d'éthylène.

TRANSFORMATION DE L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE EN ALCOOL.

Lorsqu'on introduit une solution aqueuse d'oxyde d'éthylène dans un vase renfermant de l'amalgame de sodium et entouré d'un mélange réfrigérant, et qu'après avoir abandonné le tout, on soumet le lendemain à la distillation le liquide aqueux et alcalin, on en retire de l'alcool ordinaire qui peut être rectifié sur du carbonate de potasse, et qui possède l'odeur, le point d'ébullition et la composition de l'alcool ordinaire.

Le liquide aqueux et alcalin dont l'alcool est séparé par distillation, renferme du glycol et des alcools polyéthyléniques formés par l'addition directe de l'eau à une ou plusieurs molécules d'oxyde d'éthylène.

(M. Wurtz.)

ACTION DU BROME SUR L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE.

DIOXYÉTHYLÈNE.

Lorsqu'on mêle en quantités équivalentes du brôme convenablement refroidi avec de l'oxyde d'éthylène, et qu'on abandonne la liqueur dans un tube scellé placé dans un mélange réfrigérant, on la trouve transformée, le lendemain, en une masse de cristaux imprégnée d'une eau mère épaisse et rouge. On laisse écouler celle-ci en retournant le tube, puis on dessèche les cristaux en les plaçant entre deux plaques de terre cuite poreuse. Ils constituent de grands prismes rouge-rubis lorsqu'ils sont volumineux et intacts, jaune orangé lorsqu'ils sont petits ou écrasés. Ils fondent à 65° en un liquide rouge foncé qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline rouge. Ce liquide entre en ébullition vers 95°, en émettant une vapeur orangée qui, se condensant, reproduit le liquide et la masse cristalline rouges. Comme résidu de la distillation, il reste une petite quantité d'un liquide épais, peu coloré, qui est sans doute un produit de décomposition. Les cristaux eux-mêmes émettent une vapeur sensible à la température ordinaire et se déplacent, quoique lentement, dans les tubes scellés où on les conserve. Ils sont insolubles dans l'eau, mais se dissolvent dans l'alcool et dans l'éther. Leur odeur est irritante. Ils constituent une combinaison pure et simple d'oxyde d'éthylène et de brôme, un bromure d'oxyde de la formule :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4O^2 \\ C^4H^4O^2 \end{matrix}\right\} Br^2.$$

Le brôme n'est que faiblement combiné avec l'oxyde d'éthylène : de là provient sans doute la couleur rouge et l'odeur irritante du composé. Lorsqu'on traite celui-ci par l'hydrogène sulfuré ou par certains métaux, on enlève le brôme et l'on met le corps oxygéné en liberté. Le mercure est particulièrement convenable pour opérer cette décomposition. On l'introduit dans un tube avec les cristaux rouges, et, sans mêler intimement, on abandonne le tout pendant vingt-quatre heures. On observe d'abord un faible dégagement de chaleur, et l'on obtient finalement une masse décolorée qui renferme du bromure de mercure imprégné d'un liquide volatil. Celui-ci est séparé par distillation au bain d'huile et purifié par plusieurs rectifications sur la potasse récemment fondue.

A la température ordinaire, le nouveau corps constitue un liquide incolore, doué d'une odeur faible, mais agréable. A une basse température, il se prend en une masse cristalline, fusible à 19°. Il bout à 102°. Sa densité à 0° est de 1,0482. Sa composition répond à la formule $C^8H^8O^4$.

Au moment où les cristaux rouges sont décomposés par le mercure, ils mettent donc en liberté, non pas de l'oxyde d'éthylène, mais de l'oxyde d'éthylène doublé ou du *dioxyéthylène*. Le dioxyéthylène constitue un nouveau polymère de l'aldéhyde et un isomère de la combinaison de l'aldéhyde avec l'oxyde d'éthylène. Il constitue probablement l'éther de l'alcool diéthylénique :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^6 - 2HO = C^8H^8O^4.$$

et peut être un homologue du dioxyméthylène.

Le dioxyéthylène se dissout en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se combine difficilement avec l'acide acétique anhydre.

(M. WURTZ.)

SYNTHÈSE DU GLYCOL AVEC L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE ET L'EAU.

L'oxyde d'éthylène, obtenu en traitant le glycol monochlorhydrique (chlorhydrate d'oxyde d'éthylène) par la potasse caustique, se combine directement avec l'eau pour régénérer le glycol. Cette synthèse s'opère en chauffant pendant quelques jours l'oxyde d'éthylène avec de l'eau, dans un matras très-fort et scellé à la lampe. Le produit de la réaction possède une saveur sucrée. Il est facile d'en séparer le glycol par la distillation fractionnée. Lorsque le glycol a passé, le thermomètre s'élève jusque vers 300°. Le produit qui distille vers 250°, n'est autre que l'*alcool diéthylénique* obtenu d'abord par M. Lourenço en faisant réagir à 120° le bromure d'éthylène sur le glycol pendant quatre jours dans un matras scellé à la lampe.

Le glycol et l'alcool diéthylénique se forment par la simple addition de l'eau aux éléments de 1 ou 2 équivalents d'oxyde d'éthylène :

$$\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Oxyde d'éthylène.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol.}}.$$

$$\underbrace{2(C^4H^4O^2)}_{\text{Oxyde d'éthylène.}} + H^2O^2 = \underbrace{C^8H^{10}O^6}_{\text{Alcool diéthylénique.}}.$$

L'oxyde d'éthylène se combine avec le glycol dans les mêmes circonstances où il se combine avec l'eau. Le produit principal de cette réaction est le composé $C^8H^{10}O^6$. Mais quand celui-ci a passé à la distillation, on recueille encore un liquide très-épais, parfaitement incolore, qui passe vers 290° environ. Ce corps résulte de la combinaison de 2 équivalents d'oxyde d'éthylène avec 1 équivalent de glycol, et sa composition est représentée par la formule $C^{12}H^{14}O^8$.

$$2(C^4H^4O^2) + C^4H^6O^4 = C^{12}H^{14}O^8.$$

Il se forme en petite quantité dans la réaction de l'oxyde d'éthylène sur l'eau.

$$3(C^4H^4O^2) + H^2O^2 = C^{12}H^{14}O^8.$$

Tous ces composés formés par l'action de l'eau sur 1, 2, 3 équivalents d'oxyde d'éthylène jouent le rôle d'alcools. Si l'on nomme le glycol *alcool éthylénique*, les deux autres corps peuvent être nommés *alcool diéthylénique* et *alcool triéthylénique*.

Les formules suivantes indiquent les relations très-simples qui relient tous ces composés :

$$\underbrace{C^4H^6O^4}_{\text{Glycol.}} = \underbrace{\left\{\begin{matrix}(C^4H^4)''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{Alcool éthylénique.}}, \text{ dérivé du type diatomique } \left\{\begin{matrix}H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}O^4.$$

$$\underbrace{C^8H^{10}O^6}_{\text{Alcool diéthylénique.}} = \left\{\begin{matrix}(C^4H^4)''\\ (C^4H^4)''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^6, \text{ dérivé du type triatomique } \left\{\begin{matrix}H^2\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}O^6.$$

$$\underbrace{C^{12}H^{14}O^8}_{\text{Alcool triéthylénique.}} = \left\{\begin{matrix}(C^4H^4)''\\ (C^4H^4)''\\ (C^4H^4)''\\ H^2\end{matrix}\right\}O^8, \text{ dérivé du type tétratomique } \left\{\begin{matrix}H^2\\ H^2\\ H^2\\ H^2\end{matrix}\right\}O^8.$$

(M. Wurtz.)

L'alcool diéthylénique est un liquide sucré oléagineux comme la glycérine, soluble dans l'eau et l'alcool, assez soluble dans l'éther.

ACTION DES ACIDES SUR L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE.

L'oxyde d'éthylène s'unit directement aux acides et les neutralise.

Un mélange d'acide chlorhydrique concentré et d'oxyde d'éthylène, chauffé au bain-marie ou abandonné pendant quelque temps à lui-même, forme du chlorhydrate d'oxyde d'éthylène (glycol monochlorhydrique, chlorhydrine du glycol) :

$$\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Oxyde d'éthylène.}} + HCl = \underbrace{C^4H^4O^2,HCl}_{\text{Chlorhydrate d'oxyde d'éthylène.}} = \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^4 \\ H \\ Cl. \end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Chlorhydrine du glycol.}}$$

L'oxyde d'éthylène se combine directement avec l'acide acétique anhydre ou hydraté. En soumettant le liquide à la distillation fractionnée, on en sépare divers produits, notamment l'acétate d'oxyde d'éthylène (acétate éthylénique, glycol diacétique). Après cette séparation, il reste encore une quantité notable d'un liquide bouillant au-dessus de 200°. On peut retirer de ce liquide trois produits que l'on peut considérer comme des acétates basiques d'oxyde d'éthylène, et qui constituent en réalité les acétates des alcools polyéthyléniques.

Le premier produit bout vers 250°, et constitue l'*acétate diéthylénique*, formé en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{2(C^4H^4O^2)}_{\text{Oxyde d'éthylène.}} + \underbrace{C^8H^6O^6}_{\text{Acide acétique anhydre.}} = \underbrace{C^8H^6O^6,2C^4H^4O^2}_{\text{Acétate diéthylénique.}} = \left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ (C^4H^3O^2)^2 \end{matrix}\right\}O^6.$$

L'acétate diéthylénique, saponifié par la baryte, se résout en acide acétique et en *alcool diéthylénique :*

$$\left.\begin{matrix} (C^4H^4)^2 \\ H^2 \end{matrix}\right\}O^6.$$

Le second produit bout vers 290°, et constitue l'*acétate triéthylénique :*

$$\underbrace{3(C^4H^4O^2)}_{\text{Oxyde d'éthylène.}} + \underbrace{C^8H^6O^6}_{\text{Acide acétique anhydre.}} = \underbrace{C^8H^6O^6,3C^4H^4O^2}_{\text{Acétate triéthylénique.}} = \left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ (C^4H^3O^2)^2. \end{matrix}\right\}O^8.$$

La baryte transforme l'acétate triéthylénique en acétate de baryte et en *alcool triéthylénique :*

$$\left.\begin{matrix} (C^4H^4)^3 \\ H^2. \end{matrix}\right\}O^8.$$

Le troisième produit bout au-dessus de 300° et peut être distillé dans le vide. Il se présente sous forme d'un liquide épais, mais parfaitement incolore, qui constitue l'*acétate tétréthylénique :*

$$4(C^4H^4O^2) + C^8H^6O^6 = C^8H^6O^6,4C^4H^4O^2 = \left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ (C^4H^3O^2)^2 \end{matrix}\right\} O^{10}.$$

Cet acétate tétréthylénique, saponifié par la baryte, est transformé en acétate de baryte et en *alcool tétréthylénique :*

$$\left\{\begin{matrix} (C^4H^4)^4 \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^{10}.$$

Cet alcool est un liquide épais, incolore, neutre, soluble dans l'eau bouillante au-dessus de 300°, qui doit être distillé dans le vide.

Les mêmes acétates se forment par l'action de l'acide acétique monohydraté sur l'oxyde d'éthylène. Dans ce cas, une certaine quantité d'eau est éliminée.

L'oxyde d'éthylène peut se combiner au glycol diacétique (acétate éthylénique) pour former des acétates polyéthyléniques :

$$\underbrace{C^4H^4O^2}_{\text{Oxyde d'éthylène.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ (C^4H^3O^2)^2 \end{matrix}\right\} O^4}_{\text{Acétate éthylénique.}} = \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^4H^4 \\ (C^4H^3O^2)^2 \end{matrix}\right\} O^6}_{\text{Acétate diéthylénique.}}.$$

Les propriétés basiques de l'oxyde d'éthylène sont très-énergiques : elles se manifestent surtout par l'action qu'il exerce sur les solutions salines.

Cet oxyde se mêle à la solution concentrée de chlorure de magnésium. Au bout de quelques heures, la liqueur se prend en masse à la température ordinaire : la magnésie se précipite, et il se forme du chlorhydrate d'oxyde d'éthylène (glycol monochlorhydrique.)

L'oxyde d'éthylène, chauffé au bain-marie avec une solution de perchlorure de fer, en précipite de l'hydrate de sesquioxyde de fer. Dans les mêmes circonstances, l'oxyde d'éthylène précipite de l'alumine d'une solution d'alun et du sous-sulfate de cuivre d'une dissolution de sulfate de ce métal. (M. Ad. Wurtz.)

ACTION DU BROMURE D'ÉTHYLÈNE SUR LE GLYCOL.

Le glycol, chauffé avec le bromure d'éthylène entre 110° et 120°, donne naissance à de l'alcool diéthylénique et à du *glycol bromhydrique*, liquide mobile, incolore, plus lourd que l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, assez soluble dans l'eau, bouillant vers 155°, dégageant de l'oxyde d'éthylène par l'action d'une dissolution de potasse : il se produit en outre

de l'eau. Ce ne sont pas là cependant les seuls composés qui se forment dans cette réaction.

Alcool triéthylénique. — Lorsque l'alcool diéthylénique, bouillant vers 245°, a passé, le thermomètre monte toujours, et l'on peut séparer par distillation fractionnée un composé bouillant vers 290°, ayant pour formule :

$$C^{12}H^{14}O^8 = \left\{ \begin{matrix} 3(C^4H^4) \\ H^2 \end{matrix} \right\} O^8.$$

Ce composé possède toutes les propriétés de l'alcool triéthylénique obtenu par l'action de l'oxyde d'éthylène sur le glycol. Trois autres composés peuvent être isolés du liquide restant.

Alcool tétréthylénique. — Le premier, bouillant vers 230°, a pour formule :

$$C^{16}H^{18}O^{10} = \left\{ \begin{matrix} 4(C^4H^4) \\ H^2 \end{matrix} \right\} O^{10}.$$

C'est l'alcool tétréthylénique obtenu par l'action de l'acide acétique sur l'oxyde d'éthylène, et la saponification de l'acétate tétréthylénique.

Alcool pentéthylénique. — Le second composé, bouillant vers 281° sous la même pression, est un liquide visqueux comme la glycérine, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa formule est la suivante :

$$C^{20}H^{22}O^{12} = \left\{ \begin{matrix} 5(C^4H^4) \\ H^2 \end{matrix} \right\} O^{12}.$$

Alcool héxéthylénique. — Le troisième composé, bouillant vers 325°, ne se distingue du précédent que par sa viscosité encore plus grande ; il a pour formule :

$$C^{24}H^{26}O^{14} = \left\{ \begin{matrix} 6(C^4H^4) \\ H^2 \end{matrix} \right\} O^{14}.$$

Si l'opération est conduite avec une lenteur suffisante, et si l'on a employé un excès de glycol, on peut obtenir des combinaisons de condensations de plus en plus élevées, formant une série dont le terme général serait :

$$\left\{ \begin{matrix} n(C^4H^4) \\ H^2 \end{matrix} \right\} O^{2(n+1)}.$$

Ces composés deviennent de plus en plus visqueux à mesure que leur complication moléculaire augmente. Leurs points d'ébullition présentent une différence de 45° environ. Il est aisé de se rendre compte de la formation de ces composés condensés, en remarquant que le glycol bromhydrique réagit sur le glycol comme l'indique l'équation générale suivante :

$$\left\{ \begin{matrix} n(C^4H^4) \\ H^2 \end{matrix} \right\} O^{2(n+1)} + \left\{ \begin{matrix} C^4H^4 \\ H \\ Br \end{matrix} \right\} O^2 = \left\{ \begin{matrix} 2(n+1)\ (C^4H^4) \\ H^2 \end{matrix} \right\} O^{2(n+1)} + HBr.$$

L'acide bromhydrique formé réagit sur le glycol bromhydrique, qui, à son tour, agit sur les alcools condensés. En élevant la température du mélange de bromure d'éthylène et de glycol au-dessus de 130°, on obtient des résultats tout à fait différents : le liquide brunit et les alcools disparaissent en donnant naissance aux éthers bromhydriques des mêmes alcools ; cette différence dans le mode d'action tient à ce que l'acide bromhydrique formé réagit alors non-seulement sur le glycol, mais sur les alcools de condensation supérieure, en vertu des réactions suivantes :

$$(1) \qquad \left.\begin{matrix} n(C^4H^4) \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^{2(n+1)} + HBr = \left\{\begin{matrix} n(C^4H^{2n}) \\ H^4 \\ Br \end{matrix}\right\} O^2 + HO^2.$$

$$(2) \qquad \left.\begin{matrix} n(C^4H^4) \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^{2n} + HBr = \left\{\begin{matrix} n(C^4H^4) \\ H \end{matrix}\right\} O^{2(n-1)} + 2HO.$$

(M. A. V. Lourenço.)

On obtient ainsi : l'*alcool diéthylénique monobromhydrique*, liquide limpide, aromatique, légèrement ambré, brûlant avec une flamme bordée de vert, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, bouillant vers 205° ; l'*alcool triéthylénique monobromhydrique*, liquide légèrement jaunâtre, plus visqueux que le précédent, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, bouillant vers 250°.

Le glycol, soumis à l'action du glycol monochlorhydrique, donne des alcools polyéthyléniques monochlorhydriques de différents degrés de condensation. On se procure ainsi :

L'*alcool diéthylénique monochlorhydrique*, liquide limpide, très-réfringent, assez soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther, bouillant entre 150° et 185°.

L'*alcool triéthylénique monochlorhydrique*, liquide visqueux, limpide, aromatique, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, brûlant avec une flamme bordée de vert, bouillant entre 222° et 232°.

L'*alcool tétréthylénique monochlorhydrique*, encore plus visqueux que le précédent, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, brûlant avec une flamme bordée de vert, bouillant entre 262° et 272°. (M. A. V. Lourenço.)

OXYDATION DES ALCOOLS POLYÉTHYLÉNIQUES.

Les acides glycolique, lactique, oxalique, qui dérivent des glycols par des réactions analogues à celles qui transforment l'alcool en acide acétique, sont des acides simples dans leur constitution. Tels ne sont point ceux que l'on obtient en soumettant à des réactions oxydantes les alcools polyéthyléniques.

En oxydant l'*alcool diéthylénique*, on obtient l'acide diglycolique, isomérique avec l'acide malique : dans les mêmes circonstances, l'*alcool triéthylénique* donne un acide encore plus compliqué.

L'oxydation de l'alcool diéthylénique s'accomplit facilement, soit par

l'action du noir de platine, soit par l'action de l'acide azotique. Dans ce dernier cas, la réaction est très-violente ; elle est accompagnée d'un dégagement tumultueux de vapeurs rouges. Le liquide acide, évaporé à siccité, se prend en une masse de cristaux.

On redissout ces cristaux dans l'eau; on sature la liqueur acide par un lait de chaux ; on porte la masse à l'ébullition, et l'on sépare par filtration le dépôt d'oxalate de chaux qui s'est formé. La liqueur filtrée laisse déposer par le refroidissement un sel de chaux cristallisé en aiguilles longues et brillantes. Ces cristaux, séchés à 170°, possèdent la composition du malate de chaux neutre et sec. Ils renferment $C^8H^4O^8$,2CaO, et contiennent en outre 6 équivalents d'eau de cristallisation qu'ils ne perdent complétement que vers 160°. Ces cristaux sont presque insolubles dans l'eau froide et se dissolvent difficilement dans l'eau bouillante. La dissolution, saturée à la température de l'ébullition, donne, avec une solution concentrée d'azotate d'argent, un abondant précipité blanc, grenu, qui augmente par le refroidissement et dont la composition est exprimée par la formule $C^8H^4O^8$,2AgO.

Ce sel d'argent, délayé dans l'eau et décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit une liqueur très-acide, qui laisse déposer de volumineux cristaux lorsqu'elle est convenablement concentrée. Le nouvel acide, ainsi isolé, se présente en gros prismes rhomboïdaux, possédant une saveur franchement acide. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Sa composition est exprimée par la formule $C^8H^6O^{10} + 2HO$. Il s'effleurit lentement à l'air en perdant 1 atome d'eau de cristallisation. Cette eau se dégage rapidement dans le vide ou à 100°. Lorsqu'on chauffe le sel sec vers 148°, il fond et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. A une température plus élevée, entre 250° et 270°, il se décompose en dégageant un mélange de gaz qui ne renferme qu'une petite quantité d'acide carbonique, et qui brûle avec une flamme bleue. Le résidu, distillé à feu nu, donne un liquide épais, fortement acide, qui se prend au bout de quelque temps en une masse cristalline, constituant un véritable acide pyrogéné.

La forme du nouvel acide, l'eau de cristallisation qu'il renferme et qu'il perd en s'effleurissant, et la manière dont il se comporte lorsqu'on le chauffe, tous ces caractères le distinguent suffisamment de l'acide malique, dont il présente d'ailleurs la composition et la complication moléculaire, et dont il se rapproche encore, en ce que, fondu avec de l'hydrate de potasse, il dégage de l'hydrogène et se dédouble en acide acétique et en acide oxalique.

Lorsqu'on divise en deux parties égales une solution concentrée du nouvel acide, qu'on neutralise une des parties par la potasse et qu'on ajoute l'autre partie, il se forme immédiatement un précipité d'un sel acide, peu soluble dans l'eau, qui ressemble à la crème de tartre.

Ce sel est anhydre et possède une composition représentée par la formule $C^8H^5O^9$,KO. Calciné dans un tube, il noircit en répandant l'odeur

du sucre qui brûle. Sa solution, abandonnée à l'air, se remplit de moisissures. Cet acide est l'acide diglycolique, que nous avons étudié précédemment.

L'oxydation de l'alcool triéthylénique par l'acide azotique s'accomplit avec les mêmes phénomènes que l'oxydation de l'alcool diéthylénique. En neutralisant par la chaux les acides formés, on obtient au moyen d'un traitement convenable deux sels de chaux : l'un, peu soluble dans l'eau froide, est identique avec le sel de chaux précédemment décrit; l'autre, beaucoup plus soluble dans l'eau, cristallise en houppes soyeuses, semblables à l'amiante. La composition de ce sel de chaux sec est exprimée par la formule $C^{12}H^8O^{10},2CaO$.

La solution aqueuse donne avec l'azotate d'argent un précipité blanc, et le sel d'argent, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne un liquide qui renferme le nouvel acide. Celui-ci ne cristallise pas, mais reste après l'évaporation sous la forme d'une masse sirupeuse.

Si l'on compare la composition des alcools polyéthyléniques avec celle des acides auxquels ils donnent naissance en s'oxydant, on constate entre ces corps des relations très-simples et analogues à celles qui existent entre l'alcool et l'acide acétique; une certaine quantité d'hydrogène disparaît et est remplacée par une quantité équivalente d'oxygène. Lorsque le glycol ou alcool éthylénique se transforme en s'oxydant en acide glycolique, on peut admettre que le radical éthylène C^4H^4 se convertit en glycolyle $C^4H^2O^2$.

De même, dans l'oxydation de l'alcool diéthylénique, on peut supposer que les deux radicaux éthylène se convertissent l'un et l'autre en glycolyle. L'alcool diéthylénique devient ainsi *acide diglycolique*. L'acide formé par l'oxydation de l'alcool triéthylénique dérive de celui-ci par un procédé non moins simple : deux radicaux éthylène se convertissent l'un et l'autre en glycolyle, tandis que le troisième reste intact. L'*acide diglycoléthylénique* se produit ainsi. (M. A. WURTZ.)

BASES OXYÉTHYLÉNIQUES.

L'oxyde d'éthylène peut s'unir directement à l'ammoniaque pour produire des bases oxygénées qui, par leur mode de formation et par leur structure moléculaire, paraissent s'éloigner des ammoniaques composées proprement dites.

En évaporant au bain-marie le produit de la réaction de l'oxyde d'éthylène sur l'ammoniaque, et en saturant le résidu sirupeux par l'acide chlorhydrique, on obtient un mélange de chlorhydrates que l'on peut séparer au moyen de l'alcool absolu. L'un deux, le *chlorhydrate de trioxéthylénamine* $[(C^4H^4O^2)^3,AzH^3]HCl$, est insoluble dans ce liquide. On peut précipiter de la solution alcoolique le *chlorhydrate de dioxéthylénamine* par le chlorure de platine, sous forme d'un sel double qui renferme $[(C^4H^4O^2)^2AzH^3]HCl,PtCl^2$.

Ce sel ne se précipite pas entièrement lorsque la solution alcoolique renferme une petite quantité d'eau, ce qui arrive nécessairement lorsqu'on emploie une solution aqueuse et concentrée de chlorure de platine. On peut alors le précipiter en ajoutant de l'éther à la liqueur. En versant l'éther par doses fractionnées, on s'aperçoit que le précipité change d'aspect et de nature. A la place du sel de platine précédent, qui cristallise en prismes rhomboïdaux, on finit par obtenir des paillettes d'un jaune d'or, nacrées, assez légères, qui constituent le sel double de platine de la *monoxéthylénamine*. La composition de ces cristaux est exprimée par la formule $(C^4H^4O^2,AzH^3),HCl,PtCl^2$.

Le chlorhydrate de cette base se sépare spontanément du mélange des chlorhydrates, solubles dans l'alcool absolu, qu'on obtient sous forme d'un sirop épais en évaporant à siccité la solution alcoolique. Lorsqu'on abandonne ce sirop pendant longtemps à lui-même, il se remplit de petits cristaux empâtés dans une eau mère épaisse. On peut enlever celle-ci par un lavage rapide à l'alcool absolu. Les cristaux qui restent, sont parfaitement incolores; ils fondent au-dessous de 100°. Par le refroidissement, le liquide se prend en une masse cristalline rayonnée. Ce chlorhydrate renferme $(C^4H^4O^2,AzH^3)HCl$.

Le chlorhydrate de monoxéthylénamine prend encore naissance, en même temps que le chlorhydrate de trioxéthylénamine, par l'action de l'ammoniaque gazeuse sur le glycol monochlorhydrique.

Pour faire réagir les deux corps, on les enferme dans un matras très-fort, et l'on chauffe celui-ci pendant quelques heures au bain-marie. La réaction étant terminée, on évapore le liquide à siccité et l'on reprend le résidu par l'alcool absolu, qui laisse du sel ammoniac. Les chlorhydrates, dissous dans l'alcool, sont ensuite séparés de la manière indiquée.

La *trioxéthylénamine* peut être isolée facilement par l'action de l'oxyde d'argent sur la solution du chlorhydrate. On décompose ce sel exactement, en évitant d'employer un excès d'oxyde d'argent qui se dissoudrait dans la base mise en liberté. Celle-ci reste sous forme d'un sirop très-épais, lorsqu'on évapore la solution dans le vide. Parfaitement desséchée, elle renferme $(C^4H^2O^2)^3AzH^3$.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie, dans des tubes scellés, un mélange de cette base avec le glycol monochlorhydrique, il se sépare bientôt des cristaux, et il surnage un liquide sirupeux. L'alcool sépare ces deux produits. Les cristaux qui y sont insolubles, sont formés de chlorhydrate de trioxéthylénamine régénérée. Le liquide sirupeux renferme la *tétroxéthylénamine* $(C^4H^4O^2)^4,AzH^3$.

Lorsqu'on ajoute à la liqueur alcoolique une solution alcoolique de chlorure de platine, il se précipite un liquide épais, jaune orangé, qui se prend bientôt en une masse cristalline. On redissout ces cristaux dans une petite quantité d'eau; on ajoute de l'alcool absolu, puis de l'éther. On obtient ainsi de belles paillettes d'un jaune d'or foncé qui renferment $(C^4H^6O^2)^4,AzH^3,HCl,PtCl^2$.

Le chlorhydrate de tétroxéthylénamine renferme tous les éléments de la trioxéthylénamine et du glycol monochlorhydrique :

$$C^4H^5ClO^2 + (C^4H^4O^2)^3AzH^3 = (C^4H^4O^2)^4,AzH^3,ClHCl.$$

Il paraît donc se former, par addition directe, dans la réaction dont il s'agit.

L'oxyde d'éthylène peut du reste s'unir directement à la trioxéthylénamine anhydre. Cette combinaison s'effectue en quelques heures à la température ordinaire et plus rapidement lorsqu'on chauffe. De plus, cette combinaison peut se faire en plusieurs proportions. Non-seulement 1 molécule, mais 2, 3, 4 molécules d'oxyde d'éthylène peuvent se fixer sur 1 molécule de la base trioxéthylénique anhydre pour former des bases oxygénées de plus en plus compliquées et chez lesquelles aussi le pouvoir basique devient de plus en plus faible. Néanmoins ces bases ramènent encore au bleu le papier de tournesol rougi, saturent l'acide chlorhydrique en formant des chlorhydrates visqueux, solubles dans l'alcool absolu, et ces chlorhydrates se combinent encore au chlorure de platine, pour former des sels doubles. Mais ceux-ci ne cristallisent plus ; ils se dessèchent dans le vide en masses gommeuses rouges. Ils sont solubles dans l'alcool faible et les chlorhydrates les plus compliqués sont même solubles dans l'alcool absolu. L'éther les précipite. Il est du reste difficile de les séparer les uns des autres. (M. Ad. Wurtz.)

DICHLORURE D'ÉTHYLÈNE. — GLYCOL DICHLORHYDRIQUE.

LIQUEUR DES HOLLANDAIS. $C^4H^4Cl^2 = C^4H^3Cl,HCl$.

C^4	300,00		24,26
H^4	50,00		4,04
Cl^2	886,40		71,70
	1236,40		100,00

Le chlore et l'hydrogène bicarboné se combinent à volumes égaux pour former un corps huileux que l'on nomme *liqueur des Hollandais*.

Cette substance, qui est l'éther dichlorhydrique du glycol, peut être obtenue par l'action du perchlorure de phosphore sur le glycol.

Propriétés. — La liqueur des Hollandais est incolore, d'une odeur éthérée et d'une saveur douceâtre. Sa densité, prise à 18°, est égale à 1,24. Elle entre en ébullition à 85° ; la densité de sa vapeur est égale à 3,448. Elle est combustible et brûle avec une flamme verte, qui répand d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique. On peut la distiller sur de l'acide sulfurique sans lui faire subir la moindre altération. Elle est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Si l'on fait passer la liqueur des Hollandais dans un tube de porcelaine chauffé au rouge, elle se décompose, dégage de l'acide chlorhydrique, de l'hydrogène protocarboné, et laisse un résidu de charbon sur la paroi intérieure du tube.

Le phosphore se dissout facilement à chaud dans la liqueur des Hollandais.

Le gaz ammoniac réagit sur la liqueur des Hollandais en vapeur : il se forme du chlorhydrate d'ammoniaque et un gaz inflammable.

(Robiquet et Colin.)

La liqueur des Hollandais, soumise à l'action des monosulfures et des polysulfures alcalins, donne naissance à des corps sulfurés, blancs et solides, qui ont pour formules :

C^4H^3S,HS,
$C^4H^3S^3,HS$,
$C^4H^3S^4,HS$, etc.

(MM. Loewig et Weidmann.)

Lorsqu'on traite la liqueur des Hollandais par du potassium, ou mieux par une dissolution alcoolique de potasse, il se sépare 1 équivalent d'acide chlorhydrique, et l'on obtient un gaz C^4H^3Cl que l'on nomme *hydrogène bicarboné monochloré*. Ce gaz a une odeur alliacée et se liquéfie à — 17° ; il est inflammable et brûle avec une flamme rouge bordée de vert; il se dissout à peine dans l'eau ; l'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

C'est la réaction de la potasse sur la liqueur des Hollandais $C^4H^4Cl^2 + KO = HO + KCl + C^4H^3Cl$, qui a fait donner à ce composé la formule C^4H^3Cl,HCl.

Lorsqu'on fait arriver de l'hydrogène bicarboné monochloré C^4H^3Cl sur du perchlorure d'antimoine, qu'on distille le produit et qu'on le rectifie ensuite sur la chaux, on obtient la *liqueur des Hollandais bichlorée*, qui a pour formule $C^4H^2Cl^2,HCl$.

Ce corps est huileux, d'une odeur éthérée ; il bout à 115°. Sa densité, prise à 17°, est égale à 1,412. Lorsqu'on le traite par la potasse, il se décompose et donne naissance à l'hydrogène bicarboné bichloré $C^4H^2Cl^2$, qui est un liquide d'une odeur alliacée, dont le point d'ébullition est environ de 40°.

Si l'on soumet à l'influence du chlore le corps $C^4H^2Cl^2$, on obtient la *liqueur des Hollandais trichlorée* C^4HCl^3,HCl. Cette substance est huileuse. Sa densité est de 1;576. Elle bout à 135°. Quand on la traite par une dissolution alcoolique de potasse, elle donne l'hydrogène bicarboné trichloré C^4HCl^3.

Lorsqu'on épuise enfin l'action du chlore sur les composés précédents, on obtient toujours le sesquichlorure de carbone de Faraday C^4Cl^6.

En résumant l'action du chlore sur l'hydrogène bicarboné, on voit que 1 équivalent d'hydrogène se trouve successivement éliminé à l'état d'acide chlorhydrique, et remplacé par 1 équivalent de chlore. L'hydrogène enlevé forme de l'acide chlorhydrique qui reste dans la combinaison ; on peut alors l'en séparer au moyen de la dissolution alcoolique de potasse. On obtient ainsi les deux séries suivantes :

C^4H^4	qui, par la potasse, donne	C^4H^4.
C^4H^3Cl,HCl	—	C^4H^3Cl.
$C^4H^2Cl^2,HCl$	—	$C^4H^2Cl^2$.
C^4HCl^3,HCl	—	C^4HCl^3.
C^4Cl^6.		

Les corps chlorés, dérivant de l'hydrogène bicarboné par substitution, représentent tous 4 volumes, comme l'hydrogène bicarboné C^4H^4. On voit donc que le groupement moléculaire de l'hydrogène bicarboné persiste dans les produits qui en dérivent. (M. Regnault.)

Cette série de composés est du reste analogue à celle que M. Laurent avait obtenue avec la naphtaline.

Préparation. — La liqueur des Hollandais se prépare en faisant arriver dans un grand ballon du chlore et de l'hydrogène bicarboné humides. La combinaison a lieu avec dégagement de chaleur, et la liqueur des Hollandais se condense en gouttelettes huileuses sur les parois du ballon.

Lorsqu'on veut obtenir de grandes quantités de liqueur des Hollandais, on fait rendre les deux gaz dans un ballon à trois tubulures, qui a été disposé de telle façon que l'une de ces tubulures plonge dans un vase contenant de l'eau. A mesure que la combinaison s'opère, la liqueur des Hollandais tombe dans ce vase; on la lave à plusieurs reprises avec de l'eau distillée, et on la rectifie sur du chlorure de calcium.

En faisant passer un courant d'hydrogène carboné dans de l'acide chlorochromique, on produit aussi de la liqueur des Hollandais.

Le perchlorure d'antimoine, saturé de gaz oléfiant, donne, quand on le soumet à la distillation, une assez grande quantité de liqueur des Hollandais.

IODURE D'ÉTHYLÈNE. — ÉTHER DI-IODHYDRIQUE DU GLYCOL.

Lorsque, après avoir introduit de l'iode dans un flacon rempli de gaz oléfiant, on l'expose à la radiation solaire, il se forme une combinaison cristalline C^4H^3I,HI qui correspond à la liqueur des Hollandais.

(M. Faraday.)

Le même composé se produit quand on fait passer un courant d'hydrogène bicarboné dans un matras contenant de l'iode et chauffé à 60°.

(M. Regnault.)

Ce corps prend encore naissance lorsqu'on fait passer de l'éther iodhydrique dans un tube de porcelaine chauffé au rouge.

(M. E. KOPP.)

Il se forme aussi lorsqu'on fait réagir l'acide iodhydrique sur le glycol. (M. MAXWELL SIMPSON.)

Le composé C^4H^3I,HI se présente en aiguilles soyeuses, en prismes ou en tables incolores, qui ont une odeur agréable et une saveur légèrement sucrée. Ces cristaux sont volatils; ils fondent vers 73° et se décomposent à une température plus élevée; si on les chauffe à la flamme d'une lampe à alcool, ils brûlent en dégageant de l'iode et de l'acide iodhydrique.

En traitant le composé C^4H^3I,HI par une dissolution alcoolique de potasse, on obtient l'hydrogène bicarboné monoiodé C^4H^3I. Ce corps est liquide, incolore, d'une odeur alliacée, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il entre en ébullition vers 56°. Sa densité est égale à 1,98. (M. REGNAULT.)

BROMURE D'ÉTHYLÈNE. — ÉTHER DIBROMHYDRIQUE DU GLYCOL.

Le brôme se combine avec l'hydrogène bicarboné et produit une substance C^4H^3Br,HBr qui correspond à la liqueur des Hollandais. Pour obtenir ce composé, on fait tomber goutte à goutte du brôme dans un flacon rempli de gaz oléfiant. Ces deux corps s'unissent aussitôt et forment un liquide éthéré qu'on purifie, après l'avoir lavé avec une eau alcaline, en le distillant d'abord sur de l'acide sulfurique et ensuite sur de la baryte anhydre. (SÉRULLAS.)

A l'état de pureté, le composé C^4H^3Br,HBr est incolore; il a une odeur éthérée très-agréable, une saveur chaude et sucrée. Il bout à 132°,8 sous la pression de $756^{mm},90$, et se solidifie à — 13° en une masse blanche ayant l'aspect du camphre. (M. PIERRE.)

En traitant le composé C^4H^3Br,HBr par une dissolution alcoolique de potasse, on obtient un gaz d'une odeur alliacée, facile à condenser, qui a pour formule C^4H^3Br. C'est l'hydrogène bicarboné monobromé; la densité de ce gaz est égale à 1,52. (M. REGNAULT.)

Si l'on fait tomber goutte à goutte du bromure d'éthylène bromé dans un excès d'une solution alcoolique bouillante de potasse, on obtient un gaz qu'on débarrasse d'acide carbonique par la potasse. 18 centimètres cubes de bromure donnent environ 1 litre 50 centilitres d'un produit gazeux spontanément inflammable, absorbable par une solution ammoniacale de protochlorure de cuivre ou d'azotate d'argent. Ce produit gazeux est un mélange d'acétylène et d'acétylène bromé (MM. SAWITSCH, REBOUL). Ce dernier corps s'enflamme à l'air comme l'hydrogène phosphoré.

La tendance de ces corps à repasser dans la série de l'éthylène est telle,

qu'il suffit de les mettre en contact avec un excès de brôme pour qu'ils se changent immédiatement en deux composés nouveaux :

$$C^4H^2Br^2,Br^2,$$
$$C^4HBr^3,Br^2.$$

L'absorption du gaz par le brôme a lieu à la température ordinaire. On place le brôme simplement sous une couche d'eau, dans un tube entouré d'eau froide, et si la température est assez basse, on obtient des cristaux abondants du composé C^4HBr^3,Br^2.

Ce composé présente une odeur camphrée : il est fusible vers 48° à 50°, cristallisant sous forme de beaux prismes soyeux, insolubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et l'éther, surtout à l'ébullition.

Le produit liquide qui surnage, est une dissolution de ce corps dans le bromure d'éthylène bibromé liquide.

Lorsqu'on fait passer du gaz acétylène pur dans du brôme, on n'obtient que le premier des deux bromures et une très petite quantité d'une nouvelle substance qui n'a pas encore été étudiée.

Le bromure d'éthylène bibromé s'obtient plus facilement par l'action directe du brôme sur l'éthylène bibromé bouillant à 88°. C'est un liquide d'une densité de 2,88 à 22°, insoluble dans l'eau, se décomposant en partie par la distillation.

Dans ces conditions, l'action du brôme s'arrête là, mais si l'on chauffe en vases clos à 100° pendant quinze à vingt heures, ou mieux pendant quelques heures à 180°, soit du bromure d'éthylène tribromé, soit un mélange de ce dernier et de bromure d'éthylène bibromé avec du brôme et de l'eau, il se forme de l'acide bromhydrique et des cristaux de sesquibromure de carbone. Ces cristaux sont infusibles à 100°.

Ce dernier terme de la série est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther, même bouillant; mais il se dissout aisément dans le sulfure de carbone, qui le laisse déposer sous forme d'assez gros cristaux, transparents et durs, qui sont des prismes droits, à base rectangulaire, biselés sur deux des arêtes de la base, et biselés latéralement en croix sur les arêtes des pans.

Ce corps se détruit à une température de 200° à 210° avant de fondre, et se dédouble en bromure et en protobromure C^4Br^4, fusible et volatil. Celui-ci, chauffé avec du brôme en vases clos à 100°, se transforme intégralement en sesquibromure. (M. Berthelot.)

CHLOROIODURE D'ÉTHYLÈNE. C^4H^4ClI.

Le chloroiodure d'éthylène s'obtient en soumettant l'iodure d'éthylène à l'action du chlorure d'iode.

On agite, avec une certaine quantité d'iodure d'éthylène, une solution

de chlorure d'iode dans de l'eau, renfermant une trace d'iode libre, et l'on continue jusqu'à ce que l'iodure d'éthylène devienne libre et se convertisse en une substance oléagineuse. Cette dernière est lavée avec de la potasse étendue et distillée. Presque tout le liquide passe entre 146° et 152°.

Le chloroiodure d'éthylène est un liquide incolore. Il possède une saveur douce et se dissout légèrement dans l'eau. Il bout à environ 147°.

(M. MAXWELL SIMPSON.)

DICYANURE D'ÉTHYLÈNE.

Le dicyanure d'éthylène s'obtient en faisant réagir le bromure d'éthylène sur le cyanure de potassium.

Un mélange de 2 équivalents de cyanure de potassium et de 1 équivalent de bromure d'éthylène est introduit dans un grand ballon avec une quantité notable d'alcool d'une densité de 0,840 et soumis à la température du bain-marie. Un réfrigérant de Liebig se trouve en communication avec le ballon, et est placé de telle sorte que l'alcool contenu puisse refluer dans le ballon. Aussitôt que tout le cyanure de potassium est converti en bromure, on décante la liqueur alcoolique et on la soumet à la distillation. Un résidu demi-fluide est obtenu ainsi et filtré à 100°. La liqueur filtrée, traitée par une solution saturée de chlorure de calcium, laisse séparer une huile rougeâtre. Ce produit est lavé avec de l'éther et exposé pendant quelque temps à une température de 140°, pour chasser le bromure d'éthylène qu'il peut renfermer. Ce corps constitue le dicyanure d'éthylène.

Le dicyanure d'éthylène se présente à la température ordinaire, sous la forme d'une masse demi-solide, cristalline, légèrement colorée en brun. Il fond à 37° et possède une densité de 1,023 à 45°. Il est neutre aux papiers réactifs et présente un goût âcre et désagréable. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, et difficilement soluble dans l'éther. Il ne peut pas être distillé, mais il supporte une température assez élevée sans se décomposer notablement. Le potassium le décompose avec formation de cyanure de potassium; chauffé avec une dissolution alcoolique de potasse, il dégage de l'ammoniaque et donne naissance à du succinate de potasse. La solution aqueuse de cyanure d'éthylène n'est pas précipitée par l'azotate d'argent; le cyanure d'éthylène forme cependant avec l'azotate d'argent une combinaison cristalline, soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais insoluble dans l'éther, qui fond lorsqu'on la chauffe et fait explosion comme la poudre à canon.

Le dicyanure d'éthylène, traité par l'acide azotique ou l'acide chlorhydrique, donne de l'acide succinique et de l'azotate ou du chlorhydrate d'ammoniaque. (M. MAXWELL SIMPSON.)

DISULFURE D'ÉTHYLÈNE. $C^4H^4S^2$.

Le disulfure d'éthylène s'obtient en faisant réagir le monosulfure de potassium en dissolution alcoolique sur le bromure d'éthylène.

L'action s'accomplit avec dégagement de chaleur, et une grande partie du bromure se transforme en un corps blanc, soluble dans l'alcool, l'éther et le sulfure de carbone, distillant à 199° ou 200°, et se condensant sous forme de cristaux blancs.

Ces cristaux blancs, débarrassés au moyen de l'éther d'une petite quantité de matière huileuse, constituent le corps $C^4H^4S^2$. Ce corps se solidifie à 112° en devenant cristallin.

Le sulfure de carbone l'abandonne en cristaux bien nets qui sont des prismes rhombïdaux obliques.

Le chlore l'attaque avec dégagement d'acide chlorhydrique. Le brôme s'y unit directement et donne ainsi le composé $C^4H^4S^2Br^2$.

Ce bromure est un corps jaune, presque insoluble dans l'éther et dans le sulfure de carbone.

Il attire avec avidité l'eau de l'atmosphère en donnant des cristaux blancs. Il s'échauffe au contact de l'eau en éprouvant cette transformation; l'eau se trouve chargée d'acide bromhydrique. Les cristaux blancs se dissolvent dans une grande quantité d'eau; ils sont neutres et cristallisent en petites tables rhombiques. Ils ont pour formule $C^4H^4S^2O^2$.

Cet oxyde se prépare du reste plus aisément par l'oxydation directe du sulfure d'éthylène au moyen de l'acide azotique : il ne se forme aucun autre produit si la température ne dépasse pas 100°.

En opérant sous pression à une température plus élevée, il se forme un autre oxyde contenant 4 équivalents d'oxygène.

Pour obtenir le premier, il suffit d'ajouter le sulfure d'éthylène par petites portions à l'acide azotique fumant, d'évaporer l'acide, de laver les cristaux qui se déposent, avec de l'eau, puis avec de l'alcool.

L'autre oxyde $C^4H^4S^2O^4$ s'obtient en chauffant le premier à 150°, avec de l'acide azotique fumant, pendant une heure, dans des tubes scellés. Il se dépose dans les tubes sous forme d'agrégations cristallines. On ouvre les tubes et l'on verse le liquide dans l'eau, qui précipite une nouvelle portion de cristaux.

On se sert, pour les séparer, de l'insolubilité du deuxième de ces oxydes dans l'eau; s'il retient encore un peu du premier, on l'en débarrasse en le dissolvant dans l'acide azotique monohydraté, en précipitant par l'eau et en lavant avec ce liquide.

On n'obtient pas de composé plus oxygéné en chauffant à une température plus élevée le sulfure d'éthylène avec de l'acide azotique; vers 200°, les cristaux se décomposent en donnant de l'acide sulfurique et de l'acide carbonique; mais cette oxydation ne s'opère que très-lentement.

Le protoxyde $C^4H^4S^2O^2$ est un corps soluble dans l'eau, qui l'abandonne

sous forme de rhomboèdres aigus, présentant un angle de 73° environ. Il ne se combine pas avec les acides. L'ammoniaque ne l'attaque pas; mais une dissolution de potasse le décompose et fournit du sulfure d'éthylène et des matières résineuses brunes.

Le bioxyde $C^4H^4S^2O^4$ est insoluble dans l'eau, même bouillante. Il se dissout dans l'acide azotique monohydraté et se sépare de cette solution en petits cristaux prismatiques à pointements obtus. Il se dissout dans une solution de potasse sans noircir, et semble donner naissance à un acide faible. (M. CRAFTS.)

ACTION DU DIBROMURE D'ÉTHYLÈNE SUR L'AMMONIAQUE.

Lorsqu'on introduit dans des tubes scellés à la lampe un mélange de liqueur des Hollandais bromée et d'une dissolution alcoolique d'ammoniaque, dont le volume doit être environ quintuple de celui du bromure, ces deux corps réagissent l'un sur l'autre, même à la température ordinaire, et il se forme des cristaux bien définis, dont la proportion augmente avec le temps. Si, au lieu d'opérer à la température ambiante, on plonge les tubes dans un bain d'eau bouillante, la réaction s'accomplit d'une manière incomparablement plus rapide. Il se forme, dans ce cas, indépendamment du bromhydrate d'ammoniaque, des bromhydrates de trois bases distinctes, que M. Cloëz, à qui l'on doit ces curieuses observations, avait considérées comme monoatomiques, et qu'il désignait sous les noms de *forménamine*, *acétènamine* et *propénamine*, et que M. Hofmann envisage comme des composés diatomiques résultant de la substitution successive de 1, 2, 3 équivalents d'éthylène à 2, 4 ou 6 molécules d'hydrogène dans la double molécule d'ammoniaque. Ces composés seraient alors représentés par les formules :

$$\text{Éthylène-diamine.....}\quad C^4H^8Az^2 = \left\{\begin{matrix}(C^4H^4)''\\H^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 = 4\text{ vol.}$$

$$\text{Diéthylène-diamine.....}\quad C^8H^{10}Az^2 = \left\{\begin{matrix}(C^4H^4)''\\(C^4H^4)''\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2 = 4\text{ vol.}$$

$$\text{Triéthylène-triamine.....}\quad C^{12}H^{12}Az^2 = \left\{\begin{matrix}(C^4H^4)''\\(C^4H^4)''\\(C^4H^4)''\end{matrix}\right\}Az^2 = 4\text{ vol.}$$

Du reste, en faisant usage de la méthode que l'on doit à M. Hofmann pour obtenir les bases ammoniacales éthylées, méthylées, etc., c'est-à-dire en mettant l'éther iodhydrique en contact avec les composés précédents, on peut apporter dans la discussion des arguments décisifs relati-

vement à leur constitution. En effet, dans l'hypothèse de M. Cloëz, la forménamine et l'acéténamine

$$Az\left\{\begin{matrix}C^2H\\H\\H\end{matrix}\right\} \qquad Az\left\{\begin{matrix}C^4H^3\\H\\H\end{matrix}\right\}$$

étant des monamines primaires, chacune de ces bases doit pouvoir échanger successivement 1, 2, 3 équivalents d'hydrogène contre un nombre égal d'équivalents d'éthyle pour donner finalement l'iodure d'un ammonium composé, tandis que, en adoptant la manière de voir de M. Hofmann, l'éthylène-diamine (forménamine de M. Cloëz) doit produire trois bases éthylées, et la diéthylène-diamine (acéténamine) deux seulement. Or, c'est précisément ce que l'expérience confirme.

En soumettant l'éthylène-diamine à l'action alternative de l'iodure d'éthyle et de l'oxyde d'argent, on obtient deux bases éthylées volatiles et une troisième base non volatile. A l'état de sels, ces bases sont représentées par les formules suivantes :

Sel d'éthylène-diamine. . . . . $[(C^4H^4)''\quad H^6Az^2]''I^2$.
Sel d'éthylène-diamine diéthylique . . $[(C^4H^4)''(C^4H^5)^2H^4Az^2]''I^2$.
Sel d'éthylène-diamine tétréthylique. $[(C^4H^4)''(C^4H^5)^4H^2Az^2]''I^2$.
Sel d'éthylène-diamine hexéthylique. $[(C^4H^4)''(C^4H^5)^6\quad Az^2]''I^2$.

La dernière base, mise en liberté au moyen de l'oxyde d'argent, n'absorbe plus d'éthyle.

En répétant la même expérience avec la diéthylène-diamine, on observe des phénomènes parfaitement analogues; mais il se produit seulement une base volatile qui se transforme tout de suite en base non volatile.

A l'état de sels, ces bases sont représentées par les formules suivantes :

Sel de diéthylène-diamine. . . . . $[(C^4H^4)^{2\prime\prime}\quad H^4Az^2]''I^2$.
Sel de diéthylène-diaminé diéthylique . . $[(C^4H^4)^{2\prime\prime}(C^4H^5)^2H^2Az^2]''I^2$.
Sel de diéthylène-diamine diéthylique . . $[(C^4H^4)^{2\prime\prime}(C^4H^5)^4Az^2]''I^2$.

La dernière base, séparée au moyen de l'oxyde d'argent et traitée de nouveau par l'iodure d'éthyle, n'absorbe plus d'éthyle.

L'iodure de méthyle donne des résultats analogues.

Par l'action de l'iodure de méthyle, il se forme tout de suite une quantité notable des derniers produits de substitution, qu'on peut purifier par une simple cristallisation. On peut préparer de cette manière, sans être embarrassé de bases volatiles intermédiaires, les *iodhydrates de l'éthylène-diamine hexaméthylique* et *de la diéthylène-diamine tétraméthylique*. La composition de ces deux sels peut être exprimée par les formules :

Sel d'éthylène-diamine hexaméthylique. . . $[(C^4H^4)''(C^2H^3)^6Az^2]''I^2$.
Sel de diéthylène-diamine tétraméthylique. $[(C^4H^4)^{2\prime\prime}(C^2H^3)^4Az^2]''I^2$.

TÉTRAMINE TRIÉTHYLÉNIQUE.

La trétramine triéthylénique, qui fait partie des bases difficilement volatiles résultant de l'action du dibromure d'éthylène sur l'ammoniaque, peut être obtenue pure en soumettant l'éthylène-diamine, au lieu de l'ammoniaque, à l'action du dibromure d'éthylène. La formation du composé tétrammonique dans cette réaction est représentée par l'équation :

$$2\left[\left\{\begin{matrix}(C^4H^4)''\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2\right] + (C^4H^4)''Br^2 + 2HBr = \left[\left\{\begin{matrix}(C^4H^4)'''\\H^{10}\end{matrix}\right\}Az^4\right]''''Br^4.$$

L'acide bromhydrique qui figure dans cette équation provient d'une autre phase de la réaction. La tétramine triéthylénique est un liquide fortement alcalin, qui se sépare du bromure au moyen de l'oxyde d'argent. Par l'évaporation, elle se dessèche en un sirop qui ne montre aucune tendance à cristalliser. Le sel de platine fourni par cette base est une poudre jaune pâle, amorphe, presque insoluble dans l'eau, renfermant :

$$C^{12}H^{22}Az^4Pt^4Cl^{12} = \left[\left\{\begin{matrix}(C^4H^4)'''^{12}\\H^{10}\end{matrix}\right\}Az^4\right]''''Cl^4,4PtCl^2.$$

ACTION DU DIBROMURE D'ÉTHYLÈNE SUR L'ÉTHYLAMINE.

La réaction qui s'opère entre le dibromure d'éthylène et l'éthylamine, est très-complexe : elle s'accomplit rapidement à 100°; il ne se forme qu'une très-petite quantité de bromure de vinyle, et presque aucune trace de gaz ne se dégage lorsqu'on ouvre les tubes de digestion. La masse cristalline qu'on obtient en évaporant le produit de la réaction, est un mélange de six et parfois même de sept bromures.

Bromure d'éthylammonium..... $\left[\left\{\begin{matrix}(C^4H^5)\\H^3\end{matrix}\right\}Az\right]Br.$

Dibromure d'éthylène-diéthyldiammonium..... $\left[\left\{\begin{matrix}(C^4H^4)''\\(C^4H^5)^2\\H^4\end{matrix}\right\}Az^2\right]''Br^2.$

Dibromure de diéthylène-diéthyldiammonium..... $\left[\left\{\begin{matrix}(C^4H^4)''^2\\(C^4H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2\right]''Br^2.$

Tribromure de diéthylène-triéthyltriammonium..... $\left[\left\{\begin{matrix}(C^4H^4)''^2\\(C^4H^5)^3\\H^5\end{matrix}\right\}Az^3\right]'''Br^3.$

Tribromure de triéthylène-triéthyltriammonium..... $\left[\left\{\begin{matrix}(C^4H^4)''^3\\(C^4H^5)^3\\H^3\end{matrix}\right\}Az^3\right]'''Br^3.$

Tribromure de pentéthylène-tétréthyltétrammonium..... $\left[\left\{\begin{matrix}(C^4H^4)''^5\\(C^4H^5)^4\\H^2\end{matrix}\right\}Az^4\right]''''Br^4.$

Tétrabromure d'hexéthylène-tétréthyltétrammonium..... $\left[\left\{\begin{matrix}(C^4H^4)''^6\\(C^4H^5)^4\end{matrix}\right\}Az^4\right]''''Br^4.$

Les ammoniaques qui correspondent aux cinq premiers de ces bromures, sont déjà connues. Étant volatiles, elles pouvaient être facilement séparées du mélange. Mises à nu au moyen de l'oxyde d'argent et soumises à l'action de la vapeur d'eau, elles se sont volatilisées en laissant comme résidu un liquide fortement alcalin qui, dans la plupart des cas, consiste exclusivement en hydrate de pentéthylène-tétréthyltétrammonium, représenté par :

$$C^{36}H^{46}Az^4O^4 = \left\{ [(C^4H^4)''^{5} + (C^4H^5)^4Az^2H^4]'''' \atop H^4 \right\} O^4.$$

Les sels simples de ce tétrammonium sont excessivement solubles et cristallisent avec la plus grande difficulté.

Le sel de platine et le sel d'or s'obtiennent sous la forme de précipités jaunes, amorphes ou très-faiblement cristallins, contenant :

$$\text{Sel de platine...} \quad C^{36}H^{42}Az^4PtCl^{12} = \left[\begin{matrix} (C^4H^4)''^{5} \\ (C^4H^5)^4 \\ H^2 \end{matrix} \right\} Az^4 \Big]'''' Cl^4, 4PtCl^2.$$

$$\text{Sel d'or.} \quad \ldots\ldots \quad C^{36}H^{42}Az^4Au^4Cl^{16} = \left[\begin{matrix} (C^4H^4)''^{5} \\ (C^4H^5)^4 \\ H^2 \end{matrix} \right\} Az^4 \Big]'''' Cl^4, 4AuCl^3.$$

La formation du tétrammonium pentéthylénique peut se formuler par

$$10\left[\begin{matrix} (C^4H^5) \\ H^2 \end{matrix} \right\} Az \Big] + 5[(C^4H^4)''Br^2] = \left[\begin{matrix} (C^4H^4)''^{5} \\ (C^4H^5)^4 \\ H^2 \end{matrix} \right\} Az^4 \Big]'''' Br^4 + 6\left(\left[\begin{matrix} (C^4H^5) \\ H^3 \end{matrix} \right\} Az \Big] Br \right)$$

Le tétrammonium pentéthylène-tétréthylique contient encore 2 équivalents d'hydrogène capables de substitution. Au moyen de l'iodure d'éthyle, ces 2 équivalents peuvent, quoique avec difficulté, être enlevés et remplacés par l'éthyle. On obtient ainsi successivement le tétrammonium pentéthylène-pentéthylique, et, en dernier lieu, le tétrammonium pentéthylène-hexéthylique :

$$\left\{ [(C^4H^4)''^{5}(C^4H^5)^5HAz^4]'''' \atop H^4 \right\} O^4.$$

$$\left\{ [(C^4H^4)''^{5}(C^4H^5)^6Az^4]'''' \atop H^4 \right\} O^4.$$

L'action du dibromure d'éthylène sur l'éthylamine produit quelquefois en outre le sel d'un *tétrammonium hexéthylène-tétréthylique*. Cette substance peut s'obtenir à l'état de pureté par l'action du dibromure d'éthylène sur les diamines éthylène-diéthylique ou diéthylène-diéthylique.

L'*éthylène-diéthyldiamine* et la *diéthylène-diéthyldiamine* constituent la partie principale de la portion des bases volatiles dérivées de l'éthylamine, qui, après plusieurs rectifications, bout à une température inférieure à 200°. Les bases à point d'ébullition plus élevé sont un mélange

qui, dissous dans l'acide chlorhydrique, donne, avec le bichlorure de platine, un sel platinique magnifiquement cristallisé. Par de nombreuses cristallisations, ce sel se sépare en deux composés, dont l'un est difficilement soluble dans l'eau, tandis que l'autre se dissout très-facilement. Ces combinaisons platiniques appartiennent à deux bases dont la composition peut être représentée par les formules suivantes :

$$\text{Diéthylène-triéthyltriamine.....} \quad C^{20}H^{25}Az^3 = \left\{ \begin{matrix} (C^4H^4)''^2 \\ (C^4H^5)^3 \\ H^2 \end{matrix} \right\} Az^3.$$

$$\text{Triéthylène-triéthyltriamine.....} \quad C^{20}H^{27}Az^3 = \left\{ \begin{matrix} (C^4H^4)''^2 \\ (C^4H^5)^3 \end{matrix} \right\} Az^3.$$

Ces deux bases sont des liquides huileux, fortement caustiques et très-solubles dans l'eau. Leur point d'ébullition se trouve entre 220° et 250°. Toutes deux forment des sels cristallins neutres, extrêmement solubles dans l'eau et moins solubles dans l'alcool.

Les sels simples de la triamine triéthylène-triéthylique sont beaucoup plus solubles que ceux de la triamine diéthylène-triéthylique.

Parmi les bases à point d'ébullition élevé résultant de l'action du dibromure d'éthylène sur l'éthylamine, on rencontre la *diéthylène-diéthyltriamine*, composé alcalin remarquable par l'insolubilité de son chlorure dans l'alcool. Cette propriété facilite sa séparation de toutes les autres substances basiques qui l'accompagnent. Sa composition peut être représentée par la formule :

$$C^{16}H^{21}Az^3 = \left\{ \begin{matrix} (C^4H^4)''^2 \\ (C^4H^5)^2 \\ H^3 \end{matrix} \right\} Az^3.$$

Le *chlorure de diéthylène-diéthyltriamine* cristallise en lames d'un éclat nacré : il est très-soluble dans l'eau, presque insoluble même dans l'alcool ordinaire, insoluble dans l'éther.

L'*iodure* de la même base est beaucoup plus soluble. Pour l'obtenir, il est nécessaire d'employer un grand excès d'acide iodhydrique.

Les triamines éthylène-éthyliques montrent la même tendance à former les sels diatomiques que les triamines éthyléniques elles-mêmes. Une solution de la triamine éthylène-diéthylique, exactement neutralisée par l'acide iodhydrique, dépose en effet un sel diatomique :

$$C^{16}H^{23}Az^3I^2 = \left\{ \begin{matrix} (C^4H^4)''^3 \\ (C^4H^5)^2 \\ H^5 \end{matrix} \right\} Az^3, 2HI.$$

Le plus beau sel de cette base est l'*azotate*. Facilement soluble dans l'eau chaude et modérément soluble dans l'eau froide, il se dépose d'une

solution saturée en larges tables rectangulaires, présentant l'aspect de l'azotate d'argent.

ACTION DU DIBROMURE D'ÉTHYLÈNE SUR LA DIÉTHYLAMINE.

La réaction du dibromure d'éthylène sur la diéthylamine s'accomplit rapidement tout à la fois en l'absence et en présence de l'alcool. En ouvrant les tubes après quelques heures de digestion à 100°, on trouve que le liquide est devenu acide. Le dégagement invariable du bromure d'éthyle fait supposer que, parmi les produits de la réaction, il se trouve des quantités considérables de bromure de diéthylammonium, ce qui, du reste, se trouve justifié par l'expérience. Outre ce bromure, la réaction ne fournit que deux autres sels, le *dibromure d'éthylène-tétréthyldiammonium* et le *tétrabromure de triéthylène-octéthyltétrammonium*. Les formules suivantes représentent la formation de ces composés :

$$2\left[\begin{matrix}(C^4H^5)^2\\H\end{matrix}\right\}Az\Big] + (C^4H^4)''Br^2 = \left[\begin{matrix}(C^4H^4)''\\(C^4H^5)^4\\H^2\end{matrix}\right\}Az^2\Big]'' Br^2.$$

$$6\left[\begin{matrix}(C^4H^5)^2\\H\end{matrix}\right\}Az\Big] + 3[(C^4H^4)''Br^2] = \left[\begin{matrix}(C^4H^4)''\\(C^4H^5)^8\\H^8\end{matrix}\right\}Az^4\Big] Br^2 + 2\left[\begin{matrix}(C^4H^5)^2\\H^2\end{matrix}\right\}Az\Big] Br.$$

La séparation de ces trois substances ne présente pas de difficultés. Le mélange des bases, traité par l'oxyde d'argent et soumis à un courant prolongé de vapeur d'eau, se sépare, d'une part, en diéthylamine et en *éthylène-tétréthyldiamine* qui passent avec l'eau, et d'autre part en *oxyde de triéthylène-octéthyltétrammonium* qui reste dans la cornue.

Les composés du triéthylène-tétrammonium octéthylique sont remarquables à cause de leurs caractères bien définis. Ils sont cristallins.

Le sel de platine est presque insoluble dans l'eau. Précipité d'une solution étendue et légèrement chauffé, il s'obtient en petites lames cristallines contenant :

$$C^{44}H^{54}Az^4Pt^4Cl^{12} = \left[\begin{matrix}(C^4H^4)''^3\\(C^4H^5)^8\\H^2\end{matrix}\right\}Az^4\Big]''' Cl^4, 4PtCl^2.$$

Traité par l'hydrogène sulfuré, le sel de platine se change en chlorure difficilement cristallisable, qui donne avec le trichlorure d'or un sel cristallin, dont la composition est représentée par la formule :

$$C^{44}H^{54}Az^4Au^4Cl^{16} = \left[\begin{matrix}(C^4H^4)''^3\\(C^4H^5)^8\\H^2\end{matrix}\right\}Az^4\Big]''' Cl^4, 4AuCl^2.$$

Le chlorure, soumis à l'action de l'oxyde d'argent, fournit la base libre fortement alcaline :

$$C^{44}H^{58}Az^4O^8 = \left\{\begin{matrix}[(C^4H^4)''^3(C^4H^5)^8H^2Az^4]'''\\H^4\end{matrix}\right\}O^8,$$

qui a tous les caractères des bases monammoniques, diammoniques et triammoniques non volatiles. Traitée par l'acide iodhydrique, elle se change en tétraiodure, très-soluble dans l'eau, mais pouvant se séparer d'une dissolution alcoolique en cristaux très-solubles :

$$C^{44}H^{54}Az^4I^4 = \left[\begin{matrix}(C^4H^4)'''^3\\(C^4H^5)^8\\H^2\end{matrix}\right\}Az^4\Big]''''\ I^4.$$

La base *triéthylène-octéthylique* soumise à l'action de l'iodure d'éthyle, donne naissance à un iodure cristallisé, moins soluble dans l'alcool, qui est l'iodure de la base *triéthylène-monéthylique*.

ACTION DU DIBROMURE D'ÉTHYLÈNE SUR LA TRIMÉTHYLAMINE.

La triméthylamine, dissoute dans l'eau ou dans l'alcool, ne tarde pas à attaquer le dibromure d'éthylène, même à la température ordinaire; mais, pour que la réaction soit complète, il faut une digestion de plusieurs jours et une agitation fréquente. Le temps nécessaire pour la réaction est considérablement diminué quand on soumet le mélange des deux corps dans un matras d'essayeur scellé à la lampe, à une température de 40° à 50°. Pour prévenir des complications, on doit éviter une température plus élevée et maintenir toujours un excédant de dibromure d'éthylène.

En adoptant ces précautions, on voit se séparer du mélange des deux corps un sel blanc, cristallin, dont la formation continue à s'opérer jusqu'à ce que le liquide ait acquis une réaction acide. Une quantité considérable de ce sel est dissoute dans l'eau : il est donc convenable de recueillir l'excédant de dibromure par la distillation et d'évaporer à siccité le liquide restant dans la cornue. La masse saline sèche, séparée, par un lavage au moyen de l'alcool absolu froid, d'une matière jaunâtre déliquescente, et cristallisée une ou deux fois dans l'alcool absolu bouillant, fournit de magnifiques aiguilles blanches, extrêmement solubles dans l'alcool bouillant, beaucoup moins solubles dans l'alcool froid, insolubles dans l'éther. Ce sel peut être chauffé, à la température de l'ébullition, avec les alcalis fixes, sans dégager la moindre trace de vapeur alcaline.

Ce corps, dont la composition peut être représentée par la formule $C^{10}H^{13}AzBr^2$, se forme évidemment par l'union simple de 1 équivalent de triméthylamine et de 1 équivalent de dibromure d'éthylène.

Dans ce composé, le brôme existe sous deux formes différentes. L'azotate d'argent ne précipite que la moitié de cet élément à l'état de bromure d'argent : l'autre moitié n'est pas même attaquée par une ébullition prolongée avec un excès d'azotate d'argent. On obtient un résultat très différent en faisant digérer la solution avec de l'oxyde d'argent

récemment précipité. Cet oxyde sépare promptement la totalité du brôme à l'état de bromure d'argent.

En traitant le nouveau sel par l'azotate d'argent, en séparant le bromure d'argent par filtration et en précipitant l'excès d'argent par l'acide chlorhydrique, on obtient au moyen du bichlorure de platine un sel octaédrique, difficilement soluble dans l'eau froide, mais soluble dans une assez grande quantité d'eau bouillante. Par le refroidissement, cette solution dépose le sel à l'état cristallin. Il renferme :

$$C^{10}H^{13}BrAzCl,PtCl^2.$$

Le trichlorure d'or produit un sel analogue, cristallisant par le refroidissement de sa dissolution dans l'eau bouillante, en belles aiguilles, d'un jaune d'or et renfermant :

$$C^{10}H^{13}BrAzCl,AuCl^3.$$

Après le traitement par l'oxyde d'argent, la solution fournit des résultats très-différents. Ce traitement produit en effet un liquide fortement alcalin qui, saturé par l'acide bromhydrique, ne fournit plus le sel primitif, mais donne un bromure déliquescent. La nouvelle substance, transformée en chlorhydrate, n'est précipitée par le bichlorure de platine qu'après une évaporation prolongée. Le sel de platine ainsi obtenu cristallise en octaèdres, très-solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et renfermant :

$$C^{10}H^{12}AzCl,PtCl^2.$$

Le trichlorure d'or fournit une combinaison qui présente la composition suivante :

$$C^{10}H^{12}AzCl,AuCl^3.$$

L'action du dibromure d'éthylène sur la triméthylamine et la transformation subséquente du corps produit dans la première phase de la réaction s'expliquent facilement. Les deux substances s'unissent à équivalents égaux, pour donner naissance au bromure d'un ammonium dans lequel 3 équivalents d'hydrogène sont remplacés par le méthyle, et le quatrième par une molécule composée C^4H^4Br, molécule d'une capacité de substitution monoatomique. En conséquence, on pourrait appeler ce sel d'ammonium *bromure de triméthyl-bromméthyl-ammonium*.

L'ammonium composé de ce bromure est doué d'une stabilité très-grande, ainsi qu'il est prouvé par sa manière de se comporter avec l'azotate d'argent et par la formation des sels de platine et d'or. Toutefois la base n'a pas pu être obtenue à l'état libre. Sous l'influence de l'oxyde d'argent, le bromure donne une solution alcaline possédant toutes les qualités d'un ammonium composé. Mais le corps en solution n'appartient plus à la même série, les éléments de l'acide bromhydrique ayant été séparés du métal composé primitif.

Le composé ainsi obtenu pourrait être désigné sous le nom d'*hydrate d'oxyde de triméthyl-vinyl-ammonium*.

Le bromure bromé est loin d'être le seul produit de l'action du dibromure d'éthylène sur la méthylamine, quoique, dans des circonstances favorables, il paraisse être le résultat principal. Une portion du dibromure se scinde en acide bromhydrique et en bromure de vinyle, et, par conséquent, on trouve toujours, parmi les produits de la réaction, du bromhydrate de triméthylamine et une certaine quantité de bromure de triméthyl-vinyl-ammonium, qui se forme par l'action de l'oxyde d'argent sur le bromure bromé.

Le liquide contenu dans le tube digesteur, qui avait servi à l'expérience, avait acquis une couleur jaune foncée. Après avoir repris par l'eau le produit de la réaction, évaporé la solution et soumis le résidu à un traitement approprié, on obtient en dernier lieu du bromure de triméthyl-vinyl-ammonium à l'état de pureté, et une grande quantité de bromhydrate de triméthylamine reste en dissolution.

L'action du dibromure d'éthylène sur la triméthylamine se complique sous l'influence d'une chaleur prolongée. L'ébullition paraît faciliter la formation d'un quatrième bromure, qui se produit aussi à froid, bien qu'en plus petite quantité.

ACTION DU DIBROMURE D'ÉTHYLÈNE SUR L'ANILINE.

DIPHÉNYLDIAMINE DIÉTHYLÉNIQUE. $C^{32}H^{16}Az^2$.

Cette substance, qui prend naissance dans l'action réciproque de l'aniline et du dibromure d'éthylène, avait été découverte par M. Natanson. M. A. W. Hofmann en a fait plus récemment une étude complète.

Dans l'action réciproque de l'aniline et du dibromure d'éthylène, il se forme, outre le bromhydrate d'aniline, les bromhydrates de trois nouvelles bases. La première, soluble dans l'alcool froid, ne se produit qu'en quantité très-faible; la seconde, qui ne se forme également qu'en proportion très-minime, est insoluble dans l'alcool même bouillant. Le produit principal de la réaction est la *diphényldiamine diéthylénique*.

Ce composé est une matière cristallisée, blanche, inodore, insipide, peu soluble dans l'alcool bouillant, insoluble dans l'alcool froid et soluble dans l'éther. Elle se dissout facilement dans les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique de concentration moyenne, surtout à chaud, et laisse déposer par le refroidissement des sels très-nettement cristallisés.

La diphényldiamine diéthylénique fond à 148°, et bout vers 300°, mais s'altère en partie.

Le dibromure d'éthylène n'exerce aucune action sur la diphényldiamine diéthylénique, même par un contact longtemps prolongé à une température de 100° à 150°. L'iodure de méthyle l'attaque au contraire très-bien avec l'aide de la chaleur. Un mélange de ces deux corps, étant

soumis pendant quelques heures à une température de 109°, se prend en une masse résineuse. La distillation du produit brut avec de l'eau permet d'en séparer l'iodure de méthyle inaltéré. On le débarrasse de l'iodhydrate de diphényldiamine diéthylénique par des lavages prolongés avec l'eau, puis de la diphényldiamine diéthylénique libre par des cristallisations répétées dans l'eau bouillante, et finalement dans l'alcool faible. On obtient de la sorte un iodure parfaitement cristallisé, de couleur jaunâtre, qu'on peut dessécher à 100° sans en opérer la décomposition.

Cet iodure peut être représenté par la formule $C^{34}H^{21}Az^2I$.

La solution de l'iodure, traitée par l'oxyde d'argent, donne un liquide fortement alcalin, et doué de toutes les propriétés de la classe dont l'hydrate de tétréthylammonium est le type. Ce liquide, acidulé par l'acide chlorhydrique, produit un précipité amorphe, d'un jaune pâle, renfermant :

$$C^{34}H^{21}Az^2Cl,PtCl^2.$$

L'iodure d'éthyle fournit des résultats parfaitement analogues. Toutefois la réaction étant moins énergique, il faut une digestion un peu plus prolongée. L'iodure formé est moins soluble dans l'eau bouillante, et par conséquent plus difficile à séparer de la diphényldiamine diéthylénique non altérée. A l'état de pureté, l'iodure cristallise en aiguilles d'un blanc jaunâtre. Il fond à 100° en une huile jaune qui se solidifie en une masse cassante par le refroidissement. Cet iodure présente une composition qui peut être représentée par la formule $C^{36}H^{23}Az^2I$.

Comme le composé méthylique, il est décomposé par l'iodure d'argent, et fournit avec l'acide chlorhydrique et le bichlorure de platine un sel platinique analogue :

$$C^{36}H^{23}Az^2Cl,PtCl^2.$$

DIPHÉNYLDIAMINE MONOÉTHYLÉNIQUE. $C^{28}H^{16}Az^2$.

Un mélange de dibromure d'éthylène avec un grand excès d'aniline, maintenu en ébullition pendant une demi-heure, ne tarde pas à se prendre en masse. Cette masse, traitée par l'eau, se sépare en bromure de phénylammonium, qui se dissout, et en une substance résineuse qui ne se solidifie qu'imparfaitement. Cette substance est la *diphényldiamine monoéthylénique*.

On obtient cette base à l'état de pureté, en la transformant en chlorure, difficilement soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant. Le chlorure, dissous dans l'eau et décomposé par la potasse, fournit la base libre. Elle se sépare à l'état d'huile, qui ne tarde pas à se solidifier et qu'une simple cristallisation dans l'alcool étendu rend absolument pure.

La diphényldiamine monoéthylénique se distingue de la diphényldiamine diéthylénique par l'ensemble de ses propriétés. La première est très-soluble dans l'alcool et l'éther, tandis que la dernière ne se dissout

que difficilement dans ces dissolvants. Le point de fusion de la combinaison monoéthylénique est 57°; la combinaison diéthylénique ne fond qu'à 157°.

Pour établir d'une manière définitive la relation qui existe entre ces deux corps, il restait à transformer la base monoéthylénique en base diéthylénique par l'action du dibromure d'éthylène. Cette expérience réussit sans difficulté en chauffant le mélange de la base et du dibromure d'éthylène en présence de l'alcool au bain-marie. Il se forme du dibromure de diphényldiamine monoéthylénique, et de la diphényldiamine diéthylénique à l'état libre. (M. A. W. HOFMANN.)

ACTION DU DIBROMURE D'ÉTHYLÈNE SUR LA TRIÉTHYLPHOSPHINE.

Le dibromure d'éthylène et la triéthylphosphine n'agissent que lentement l'un sur l'autre à la température ordinaire; mais en chauffant doucement le mélange, il se manifeste une réaction des plus vives, et le liquide transparent ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline, d'une blancheur remarquable.

Par suite des réactions secondaires, la composition de cette matière est souvent assez compliquée, mais elle contient toujours, quoique en proportions variables, deux produits principaux que nous distinguerons en *sel monoatomique* et *sel diatomique*.

Sel monoatomique :

$$C^{16}H^{19}PBr^2 = (C^4H^5)^3P + C^4H^4Br^2 = [(C^4H^5)^3(C^4H^4Br)P]Br.$$

Sel diatomique :

$$C^{28}H^{34}P^2Br^2 = 2[(C^4H^5)^3P] + C^4H^4Br^2 = [(C^4H^5)^6(C^4H^4)''P]''Br^2.$$

Ces formules montrent que le dibromure d'éthylène est capable de fixer une ou deux molécules de triéthylphosphine, et qu'il donne naissance, dans le premier cas, à un sel monoatomique, correspondant à une molécule de chlorure d'ammonium, et, dans le second cas, à un sel diatomique correspondant à deux molécules de chlorure d'ammonium.

Sel monoatomique. — Le sel monoatomique se forme en assez grande quantité en soumettant la triéthylphosphine à l'action du dibromure d'éthylène en excès. Trois ou quatre cristallisations du produit brut de la réaction dans l'alcool absolu fournissent la nouvelle matière à l'état de pureté. Ce sont des octaèdres extrêmement solubles dans l'eau, moins solubles dans l'alcool absolu, insolubles dans l'éther.

Les sels d'argent ne mettent en évidence que la moitié du brôme dans le nouveau bromure. Ainsi le chlorure d'argent transforme le bromure en chlorure correspondant, retenant 1 équivalent de brôme :

$$C^{16}H^{19}PBrCl = [(C^4H^5)^3(C^4H^4Br)P]Cl.$$

L'addition du bichlorure de platine à la solution du chlorure engendre un sel double, cristallisant en longs prismes bien formés, de la composition suivante :

$$C^{16}H^{19}PBrCl,PtCl^2 = [(C^4H^5)^3(C^4H^4Br)P]Cl,PtCl^2.$$

Le bromure monoatomique, soumis à l'action de l'oxyde d'argent, éprouve une altération très-remarquable. Tout le brome est éliminé à l'état de bromure, et il se forme une solution très-caustique, contenant la base :

$$C^{16}H^{21}PO^4 = \left[(C^4H^5)^3(C^4H^5O^2)\overset{P}{H}\right] O^2.$$

L'iodure de cette base est un composé extrêmement soluble dans l'eau et dans l'alcool, et insoluble dans l'éther; il est précipité par l'éther d'une dissolution alcoolique en prismes microscopiques qui renferment :

$$C^{16}H^{20}PO^2I = [(C^4H^5)^3(C^4H^5O^2)P]I.$$

Le sel platinique cristallise en octaèdres d'un rouge orangé foncé, dont la composition peut être représentée par la formule :

$$C^{16}H^{20}PO^2Cl,PtCl^2 = [(C^4H^5)^3(C^4H^5O^2)P]Cl,PtCl^2.$$

Sel diatomique. — Les eaux mères alcooliques du bromure monoatomique renferment généralement une quantité assez notable de la combinaison diatomique. Mais le procédé le plus convenable pour préparer cette matière consiste à traiter le bromure monoatomique par un excès de triéthylphosphine :

$$C^{16}H^{19}PBr^2 + C^{12}H^{15}P = C^{28}H^{34}P^2Br^2.$$

Le bromure monoatomique fixe donc simplement une molécule additionnelle de triéthylphosphine, et se transforme en un véritable dibromure de diphosphonium, correspondant à 2 molécules de sel ammoniac :

$$C^{28}H^{34}P^2Br^2 = [(C^4H^5)^6(C^4H^4)''P^2]Br^2.$$

Le bromure diatomique, soumis à l'action des sels argentiques, perd tout son brôme en produisant une série de combinaisons diatomiques bien définies et cristallisables. Par l'action de l'oxyde d'argent, le dibromure donne la base libre. Cette base est extrêmement soluble et caustique; elle est très-stable. Elle renferme :

$$C^{28}H^{36}P^2O^4 = \left[(C^4H^5)^6(C^4H^4)''P^2\right]''\left\{\begin{matrix}\\H^2\end{matrix}\right\}O^4,$$

et correspond par conséquent à 2 molécules d'eau.

Le di-iodure de cette base s'obtient très-facilement en saturant la base

libre par l'acide iodhydrique. Il constitue le produit le plus caractéristique de la série. Il cristallise en longues aiguilles blanches, d'une beauté parfaite. Il est assez soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, insoluble dans l'éther et peut facilement être obtenu à l'état de pureté. Il renferme :

$$C^{28}H^{34}P^2I^2 = [(C^4H^5)^6(C^4H^4)''P^2]I^2.$$

Le sel platinique de la série est un précipité cristallin, d'un chamois pâle, presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant. Par le refroidissement, il se dépose de cette solution en beaux prismes, qui renferment :

$$C^{28}H^{34}P^2Cl^2,2PtCl^2 = [(C^4H^5)^6(C^4H^4)''P^2]Cl^2,2PtCl^2.$$

Le sel aurique correspondant cristallise en aiguilles microscopiques, d'un jaune d'or, dont la composition peut être représentée par la formule suivante :

$$C^{28}H^{34}P^2Cl^2,2AuCl^3 = [(C^4H^5)^6(C^4H^4)''P^2]''Cl^2,2AuCl^3.$$

Le bromure $[(C^4H^5)^3(C^4H^4Br)P]Br$ est attaqué par les bases azotées. En soumettant sa solution alcoolique à l'action de la triméthylamine, une réaction assez vive se produit : il se forme un dibromure contenant à la fois de la triméthylamine et de la triéthylphosphine :

$$[(C^4H^5)^3(C^4H^4Br)P]Br + (C^2H^3)^3Az = [(C^2H^3)^3(C^4H^5)^3(C^4H^4)''PAz]''Br^2.$$

Ce sel est un dibromure de phosphammonium, correspondant à 2 molécules de sel ammoniac, dont 3 équivalents d'hydrogène sont remplacés par le méthyle, 3 par l'éthyle et 2 par l'éthylène, tandis que la moitié du phosphore est remplacée par de l'azote.

Le nouveau dibromure est décomposé par l'oxyde d'argent et donne ainsi naissance à une base très-caustique et très-stable :

$$[(C^2H^3)^3(C^4H^5)^3(C^4H^4)''PAz]'' \left\{ \begin{matrix} \\ H^2 \end{matrix} \right\} O^4.$$

La base libre, saturée par l'acide iodhydrique ou chlorhydrique, donne le di-iodure et le dichlorure correspondant. Le dernier forme avec le bichlorure de platine un sel double, affectant la forme de longs cristaux aciculés, d'un jaune d'or, dont la composition peut être représentée par la formule suivante :

$$[(C^2H^3)^3(C^4H^5)^3(C^4H^4)''PAz]''Cl^2,2PtCl.$$

Nous venons de voir que le dibromure d'éthylène peut fixer 1 ou 2

équivalents de triéthylphosphine, en donnant naissance, dans la première phase de la réaction, à un sel monoatomique $[(C^4H^4Br)(C^4H^5)^2P],Br$, qui, sous l'influence d'un excès de triéthylphosphine, produit, dans la seconde phase, le dibromure d'un métal diatomique $[(C^4H^4)''(C^4H^5)^6P^2]''Br^2$.

La possibilité d'obtenir le produit de la première phase, le sel monoatomique, à l'état de pureté, permet d'obtenir un très-grand nombre de bases diatomiques, aussi variées dans leur composition que simples dans leur construction moléculaire. Tous ces corps, très-remarquables par leur nature bien définie, se forment par l'action des monophosphines autres que la triéthylphosphine, et même par l'action des monamines sur le bromure monoatomique.

ACTION DE LA TRIMÉTHYLPHOSPHINE SUR LE BROMURE MONOATOMIQUE.

En soumettant une solution alcoolique de bromure monoatomique à l'action de la triméthylphosphine, on observe une réaction très-prononcée : le liquide s'échauffe et fournit par l'évaporation un sel déliquescent, formé par la simple union des deux substances. C'est le *dibromure d'un diphosphonium* contenant 1 molécule d'éthylène, 3 molécules de méthyle et 3 molécules d'éthyle :

$$[(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3P]Br + (C^2H^3)^3P = [(C^4H^4)''(C^2H^3)^3(C^4H^5)^3P^2]''Br^2.$$

Ce bromure, traité par l'oxyde d'argent, fournit un liquide très-caustique, renfermant la base libre :

$$[(C^4H^4)''(C^2H^3)^3(C^4H^5)^3P^2]''\left.\begin{matrix}\\ H^2\end{matrix}\right\}O^4.$$

La base diatomique, transformée en chlorure, donne avec le bichlorure de platine un précipité jaune pâle, qui a pour composition :

$$[(C^4H^4)''(C^2H^3)^3(C^4H^5)^3P^2]Cl^2,2PtCl^2.$$

ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LE BROMURE MONOATOMIQUE.

En présence de l'alcool, le bromure monoatomique est attaqué même à la température ordinaire par l'ammoniaque. Il y a dégagement de chlorure, et il se produit un dibromure d'un métal diatomique, contenant de l'azote et du phosphore, d'un phosphammonium ; l'oxyde de ce composé, qu'on peut obtenir en traitant le bromure par l'oxyde d'argent, est un liquide très-caustique.

Le bromure et le chlorure étant très déliquescents, la composition de

ces corps a été fixée par l'analyse d'un sel platinique, faiblement cristallin, qui renferme :

$$[(C^4H^4)''(C^4H^5)^3H^3AzP]''Cl^2,2PtCl^2.$$

ACTION DE LA MÉTHYLAMINE, DE LA TRIMÉTHYLAMINE, ET DE L'ÉTHYLAMINE SUR LE BROMURE MONOATOMIQUE.

Les phénomènes qui se présentent dans ces réactions, sont semblables à ceux qu'on observe dans les expériences précédentes. Ces réactions donnent naissance aux dibromures cristallins, mais déliquescents, de trois métaux diatomiques contenant de l'azote et du phosphore :

$$[(C^4H^4)''(C^2H^3)^3(C^4H^5)^3H^2AzP]''Br^2.$$
$$[(C^4H^4)''(C^2H^3)^3(C^4H^5)^3\ \ AzP]''Br^2.$$
$$[(C^4H^4)''\qquad (C^4H^5)^4H^2AzP]''Br.$$

Ces dibromures se changent, sous l'influence de l'oxyde d'argent, en oxydes très-stables, très-caustiques, très-solubles, se séparant par l'évaporation de la solution aqueuse à l'état de liquides huileux, renfermant :

$$[(C^4H^4)''(C^2H^3)(C^4H^5)^2H^2AzP]''\Big\}O^4.$$
$$[(C^4H^4)''(C^2H^3)^3(C^4H^5)^3\ \ AzP]''\Big\}O^4.$$
$$[(C^4H^4)''\qquad (C^4H^5)^4H^2AzP]''\Big\}O^4.$$

Toutes ces bases diatomiques sont remarquables par la beauté de leurs sels de platine et de leurs sels d'or. Ces combinaisons, difficilement solubles dans l'eau froide, se déposent en aiguilles magnifiques par le refroidissement de leurs dissolutions dans l'eau chaude.

La triéthylphosphine est facilement attaquée par les homologues et les analogues du dibromure d'éthylène. Traitée par le di-iodure de méthylène, par les dibromures de propylène et d'amylène, la base phosphorée se prend en masse.

ACTION DU DI-IODURE DE MÉTHYLÈNE SUR LA TRIÉTHYLPHOSPHINE.

Les deux corps réagissent l'un sur l'autre avec dégagement de chaleur. Il se forme deux iodures bien cristallisés en aiguilles, qu'on sépare en les traitant par l'alcool absolu.

Le premier, difficilement soluble dans l'alcool, est un sel monoatomique représenté par la formule :

$$[(C^2H^2I)(C^4H^5)^3PI]I.$$

Ce sel est remarquable par la force avec laquelle il retient l'iode

qui fait partie intégrale de l'ammonium. En le traitant à la température ordinaire par l'oxyde d'argent, on parvient à isoler la base libre :

$$\left.\begin{matrix}[(C^2H^2I)(C^4H^5)^3P] \\ H\end{matrix}\right\}O^2,$$

ce qu'on ne peut accomplir avec le bromure monoatomique de la série de l'éthylène, parce que le brôme latent, sous l'influence d'une molécule d'eau, s'élimine à l'état d'acide bromhydrique, et est alors remplacé par le reste H^2O^2. Traitée par l'acide chlorhydrique et le bichlorure de platine, la base iodée donne un sel platinique, peu soluble dans l'eau froide et se déposant en prismes par le refroidissement d'une dissolution bouillante.

Le second iodure qui se produit dans l'action réciproque entre la triéthylphosphine et le di-iodure de méthylène, est un sel cristallisé en aiguilles renfermant :

$$[(C^2H^3O^2)(C^4H^5)^3P]I.$$

Le traitement par l'oxyde d'argent le transforme en oxyde :

$$\left.\begin{matrix}[C^2H^3O^2)(C^4H^5)^3P] \\ H\end{matrix}\right\}O^2.$$

Le sel platinique cristallise en octaèdres d'un jaune foncé.

ACTION DE LA TRIMÉTHYLAMINE ET DE LA TRIÉTHYLAMINE SUR LE DIBROMURE D'ÉTHYLÈNE, ET SUR LE DI-IODURE D'ÉTHYLÈNE.

Nous avons vu précédemment que, dans l'action réciproque entre le dibromure d'éthylène et les monamines tertiaires, il se forme un bromure monoatomique, parfaitement analogue au produit qu'on obtient dans la première phase de l'action de ce dibromure sur la triéthylphosphine. La triméthylamine, par exemple, traitée de cette manière, donne naissance au sel :

$$[(C^4H^3Br)(C^2H^3)^3Az]Br.$$

Dans les mêmes circonstances, la triéthylamine fournit le bromure correspondant :

$$[(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3Az]Br.$$

Ces corps ne se transforment pas en combinaisons diatomiques lorsqu'on les soumet à l'action des monamines les plus différentes. L'analogie qu'on observe entre les bromures monoatomiques contenant de l'azote, et les bromures monoatomiques contenant du phosphore, se dément donc dans cette réaction. Les bromures monoatomiques des bases azotées, traités par l'ammoniaque ou par des monamines, perdent le brôme latent

à l'état d'acide bromhydrique, et se transforment en combinaisons vinyliques. Les bromures dérivant de la triméthylamine et de la triéthylamine fournissent de cette manière les bromures de triméthyl-vinyl-ammonium et de triéthylammonium :

$$[C^2H^3)^3(C^4H^3)Az]Br.$$
$$[(C^4H^3)(C^4H^5)^3Az]Br.$$

Il ne peut pas non plus se produire des combinaisons diatomiques en substituant dans le procédé précédent le dichlorure au dibromure d'éthylène. La réaction entre le dichlorure de méthylène et la triméthylamine est parfaitement analogue à celle qu'on observe en employant le dibromure. Au contraire, la triéthylamine, traitée par le dichlorure, donne naissance à de nouveaux corps.

Les résultats ne sont pas plus favorables en remplaçant le dibromure d'éthylène par le di-iodure d'éthylène. La réaction réciproque entre la triméthylamine et ce dernier corps donne naissance à un sel cristallisé en aiguilles, l'iodure

$$[(C^2H^2I)(C^2H^3)^3Az]I.$$

Sous l'influence de la triméthylamine ou de l'ammoniaque, ce sel ne s'altère qu'à la longue. On ne peut pas faire agir sur ce corps une seconde molécule de monamine. L'oxyde d'argent transforme l'iodure en base libre :

$$\left.\begin{matrix}[(C^2H^2I)(C^2H^3)^3Az] \\ H\end{matrix}\right\}O^2,$$

qui, par une ébullition prolongée, échange l'iode contre le reste H^2O^2, et finit par se transformer en oxyde :

$$\left.\begin{matrix}[(C^2H^4O^2)(C^2H^3)^3Az] \\ H\end{matrix}\right\}O^2.$$

Les deux bases se distinguent très-facilement par les sels platiniques : le sel de la base iodée cristallise en tables, et le sel de la base oxygénée en grands octaèdres.

Ces combinaisons diatomiques se produisent toutefois très facilement en faisant réagir l'iodure d'éthyle ou de méthyle sur les diamines éthyléniques.

ACTION DE L'IODOFORME SUR LA TRIÉTHYLPHOSPHINE.

L'iodoforme réagit énergiquement à la température ordinaire sur la triéthylphosphine. Pour éviter l'inflammation de la base phosphorée, il ne faut opérer qu'avec de petites quantités de matières à la fois. Les produits de la réaction varient avec les proportions relatives des deux substances. Si l'on ajoute peu à peu des cristaux d'iodoforme à la trié-

thylphosphorine jusqu'à ce qu'une nouvelle addition ne dégage presque plus de chaleur, on obtient une masse visqueuse d'un jaune clair.

Cette masse, traitée par l'alcool, se transforme en une matière blanche, d'aspect cristallin. Ces cristaux sont solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. Deux ou trois cristallisations dans l'alcool bouillant suffisent pour les obtenir à l'état de pureté. La composition de ces cristaux peut être représentée par la formule $C^{38}H^{46}P^3I^3$ qui représente la combinaison de 1 molécule d'iodoforme et de 3 molécules de triéthylphosphine :

$$\underbrace{3(C^{12}H^{15}P)}_{\text{Triéthylphosphine.}} + \underbrace{C^2HI^3}_{\text{Iodoforme.}} = C^{38}H^{46}P^3I^3.$$

L'iodoforme fixe donc 3 molécules de triéthylphosphine et donne naissance au tri-iodure d'un métal triatomique, d'un triphosphonium, correspondant à 3 molécules de chlorure d'ammonium :

$$[(C^{38}H^{46}P^3)'''I^3] = \left[\begin{matrix}(C^2H)''' \\ (C^4H^5)^3 \\ (C^4H^5)^3 \\ (C^4H^5)^3\end{matrix}\right\} P^3 \Big]''' I^3.$$

La dissolution du tri-iodure est précipitée par l'iodure de zinc. Le précipité est blanc, cristallin, difficilement soluble dans l'eau, et paraît se décomposer légèrement par une nouvelle cristallisation. Il renferme 1 molécule de l'iodure triatomique et 3 molécules d'iodure de zinc :

$$[C^{38}H^{46}P^3]'''I^3,3ZnI.$$

En traitant le tri-iodure par les sels d'argent, on obtient facilement une série de combinaisons triatomiques contenant les différents acides.

Le trichlorure fournit avec le bichlorure de platine un précipité jaune pâle, insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique bouillant. Par le refroidissement, il se dépose en paillettes rectangulaires qui renferment

$$[C^{38}H^{46}P^3]'''Cl^3,3PtCl^2.$$

Le tri-iodure est promptement attaqué par l'oxyde d'argent ; il se forme de l'iodure d'argent et une solution extrêmement caustique d'une base fixe qui n'appartient plus à la même série ; en la saturant par l'acide iodhydrique ou en la traitant par l'acide chlorhydrique et le bichlorure de platine, on reconnaît facilement que l'oxyde d'argent a altéré profondément le système primitif. L'acide iodhydrique ne reproduit plus le sel difficilement soluble dans l'alcool ; au contraire, en évaporant la solution, on obtient un résidu cristallin, qu'on sépare facilement en une matière visqueuse très-déliquescente, et en iodure cristallisant en aiguilles

magnifiques, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther. L'analyse de cet iodure conduit à la formule

$$[C^{14}H^{18}P]I = \left[\begin{matrix}C^2H^3\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}P\Big]I.$$

C'est en effet l'iodure de méthyl-triéthylphosphonium qui a été obtenu par l'action de l'iodure de méthyle sur la triéthylphosphine. La solution alcaline obtenue par l'action de l'oxyde d'argent sur l'iodure primitif ne peut plus, après avoir été sursaturée par l'acide chlorhydrique, donner avec le bichlorure de platine le sel insoluble dans l'eau et soluble dans l'acide chlorhydrique; la solution diluée ne fournit plus de précipité, et ce n'est qu'après la concentration qu'il se dépose des octaèdres bien définis, d'une couleur rouge orangé foncé, renfermant

$$[C^{14}H^{18}P]Cl,PtCl^2 = \left[\begin{matrix}C^2H^3\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}P\Big]Cl,PtCl^2.$$

Ces expériences prouvent que, sous l'influence de l'oxyde d'argent, le tri-iodure de triphosphonium se transforme en oxyde de monophosphonium. Ce dernier corps n'est pas le seul produit de cette métamorphose. Nous avons déjà fait remarquer que l'iodure de méthyl-triéthylphosphonium est accompagné d'une matière visqueuse, déliquescente. Cette dernière substance est le dioxyde de triéthylphosphonium qu'on reconnaît facilement en évaporant la solution de l'oxyde de méthyl-triéthylphosphonium, et en ajoutant de la potasse. Il se sépare des gouttelettes oléagineuses qui disparaissent facilement par l'addition de l'eau.

L'action de l'oxyde d'argent sur le tri-iodure de triphosphonium s'exprime par l'équation suivante :

$$\left[\begin{matrix}(C^2H)'''\\(C^4H^5)^3\\(C^4H^5)^3\\(C^4H^5)^3\end{matrix}\right\}P^3\Big]I^3 + 3AgO + 3HO = 3AgI + \left\{\left[\begin{matrix}C^2H^3\\C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}P\Big]O^2 + 2\left(\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}PO^2\right).$$

ACTION DU DIBROMURE D'ÉTHYLÈNE SUR LA TRIÉTHYLARSINE.

SÉRIE DU MONARSONIUM.

BROMURE DE BROMÉTHYL-TRIÉTHYLARSONIUM.

Ce bromure s'obtient en faisant digérer dans des tubes scellés à la lampe un mélange de triéthylarsine et d'un excès de dibromure à une température qui ne dépasse pas 50° centigrades. Malgré cette basse température, les tubes contiennent invariablement des gaz comprimés :

l'eau, en réagissant sur le produit de la réaction, détermine la séparation d'un bromure soluble du composé éthylénique non attaqué. Après l'évaporation, il reste un bromure qui, très-soluble dans l'alcool bouillant et peu soluble dans l'alcool froid, se purifie facilement par cristallisation dans l'alcool absolu et même dans l'alcool ordinaire. Cette substance est extrêmement soluble dans l'eau, et ne s'obtient par conséquent que difficilement par l'évaporation d'une solution aqueuse. C'est un *bromure de bromethyl-triéthylarsonium.*

Le bromure de bromethyl-triéthylarsonium peut être obtenu en beaux cristaux. Sa composition peut être représentée par la formule

$$C^{16}H^{19}AsBr^2 = [(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3As]Br).$$

La solution de ce bromure, transformé au moyen du bromure d'argent en chlorure correspondant, produit avec le bichlorure de platine de belles aiguilles d'un sel double, difficilement soluble dans l'eau froide ou même bouillante, et contenant

$$C^{16}H^{19}BrAsPtCl^3 = [(C^4H^4Br)(C^4H^5)^3As]Cl,PtCl^2).$$

COMPOSÉS DE VINYLTRIÉTHYLARSONIUM.

Le bromure de bromethyl-triéthylarsonium, comme le composé phosphoré correspondant, perd son brôme latent, sous l'influence de l'oxyde d'argent. Si la solution du bromure est précipitée par l'azotate d'argent en excès, la moitié du brome se sépare à l'état de bromure d'argent; l'autre s'obtient en traitant le liquide filtré par l'ammoniaque. Néanmoins la réaction diffère de celle qui a été observée dans la série du phosphore. Le bromure de phosphonium bromethylique se change presque invariablement en corps oxéthylique, et sa transformation en composé vinylique est exceptionnelle. D'autre part, le bromure d'arsonium bromethylique produit presque toujours le corps vinylique, la formation d'un composé oxéthylique ne s'opérant que dans des circonstances particulières.

Le bromure d'arsonium bromethylique, traité par un excès d'oxyde d'argent, fournit une solution fortement alcaline. Transformée en chlorure et précipitée par le bichlorure de platine, cette solution produit de beaux octaèdres assez solubles, contenant

$$C^{16}H^{18}AsPtCl^3 = [(C^4H^3)(C^4H^5)^3As]Cl,PtCl^2.$$

SÉRIE DU DIARSONIUM.

DIBROMURE D'ÉTHYLÈNE-HEXÉTHYLDIARSONIUM.

La triéthylarsine n'agit que lentement sur le bromure ou le chlorure du composé d'arsonium bromethylique à 100°. Deux jours de contact à cette température ne produisent que peu de résultats; à 150°, au con-

traire, la sécrétion s'accomplit en deux heures. Les phénomènes de transformation se présentent dans l'ordre observé à plusieurs reprises dans la série du diphosphonium. Le dibromure

$$C^{28}H^{34}As^2Br^2 = (C^4H^4)'' \left\{ \begin{matrix} (C^4H^5)As \\ C^4H^5)^3As \end{matrix} \right]'' Br^2$$

produit, par la substitution de l'oxygène au brôme, une substance douée de propriétés alcalines très-prononcées :

$$C^{28}H^{36}As^2O^4 = [(C^4H^4)''(C^4H^5)^6As^2] \Big\} O^2.$$
$$H^2$$

Cet alcali, traité par les acides, donne naissance à une série de sels magnifiques, parmi lesquels il faut mentionner le di-iodure.

Le sel double que le chlorure de platine forme avec le chlorure de cette base, constitue un précipité cristallin jaune pâle, analogue au composé du diphosphonium, difficilement soluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant, qui le dépose en cristaux par le refroidissement. Il contient

$$C^{28}H^{34}As^2Pt^2Cl^2 = \left[(C^4H^4)''\begin{matrix}(C^4H^5)^3As]'' \\ (C^4H^5)^3As\end{matrix}\right]Cl^2,2PtCl^2.$$

Le sel double que l'on obtient en précipitant le dichlorure de cette base par le trichlorure d'or, est un composé jaune, légèrement cristallin, soluble dans l'acide chlorhydrique. Cette dernière solution fournit le sel sous la forme de lames jaunes d'or. La formule de ce composé est :

$$C^{28}H^{34}As^2Au^2Cl^8 = \left[(C^4H^4)''\begin{matrix}(C^4H^5)^3As \\ (C^4H^5)^3As\end{matrix}\right]Cl^2,2AuCl^3.$$

SÉRIE D'ARSAMMONIUM.

Comme on pouvait s'y attendre, le bromure de triéthylarsonium brométhylique peut fixer l'ammoniaque et les monamines, en donnant lieu à la formation d'un groupe de composés non moins nombreux que les corps mentionnés dans la série du phosphore.

DIBROMURE D'ÉTHYLÈNE TRIÉTHYLARSAMMONIUM.

L'action de l'ammoniaque sur le bromure de brométhyl-triéthylarsonium est complète en deux heures à 100°. Le produit contient le dibromure

$$C^{16}H^{22}AsAzBr^2 = \left[(C^4H^4)''\begin{matrix}(C^4H^5)^3As \\ H^3Az\end{matrix}\right]Br^2.$$

Ce sel se transforme par l'action de l'oxyde d'argent en une base caustique et stable :

$$C^{16}H^{24}AsAzO^2 = [(C^4H^4)''(C^4H^5)^3H^3AsAz]'' \Big\} O^4.$$
$$H^2$$

Le sel de platine forme des aiguilles peu solubles dans l'eau bouillante, solubles dans l'acide chlorhydrique, concentré qui laisse déposer le sel en cristaux bien formés, contenant

$$C^{16}H^{22}AsAzPt^2Cl^6 = \left[(C^4H^4)''\begin{matrix}(C^4H^5)^3As\\H^3Az\end{matrix}\right]Cl^2,2PtCl^2.$$

Le sel d'or, précipité par l'action du chlorure sur le trichlorure d'or, est soluble dans l'acide chlorhydrique, et se dépose, de cette solution, en lames jaunes d'or, dont la composition est exprimée par la formule

$$C^{16}H^{22}AsAzAu^2Cl^8 = [(C^4H^4)''(C^4H^5)^3H^3AsAz]''Cl^2,2AuCl^3.$$

BASES DIATOMIQUES CONTENANT DU PHOSPHORE ET DE L'ARSENIC.

Nous avons vu que le bromure de triéthylphosphonium bromé thylique, soumis à l'action de l'ammoniaque et des monamines, se transforme en combinaisons de phosphammonium. La netteté de cette réaction et les propriétés bien définies des produits qui en résultent, devaient engager à étudier la manière d'être de ce bromure sous l'influence des monarsines.

En faisant digérer à 100° un mélange de dibromure d'éthylène et de triéthylarsine dans un tube scellé à la lampe, on observe la répétition des phénomènes qui caractérisent la réaction réciproque entre ce bromure et les monamines ou les monophosphines. Au bout de vingt-quatre heures, l'action est terminée; la masse cristalline qui s'est formée, n'est autre que le *dibromure d'éthylène-phospharsonium hexéthylique :*

$$[(C^2H^4Br(C^2H^5)^3P]Br + (C^2H^5)^3As = \left[(C^2H^4)''\begin{Bmatrix}(C^2H^5)^3P\\(C^2H^5)^3As\end{Bmatrix}\right]''Br^2.$$

Le dibromure, traité à froid par l'oxyde d'argent, se transforme en dioxyde, jouissant de propriétés très-caustiques, renfermant

$$C^{14}H^{36}PAsO^2 = \left\{\begin{matrix}[(C^2H^4)''(C^2H^5)^6PAs''\\H^2\end{matrix}\right\}O^2.$$

dont les propriétés physiques et chimiques ressemblent à celles des combinaisons des phosphammoniums et des diphosphoniums. Les sels de phospharsonium sont la plupart cristallisables : le dichlorure et le diiodure cristallisent en belles aiguilles. Le dichlorure forme des combinaisons bien cristallisées avec les chlorures d'étain, d'or et de platine.

Le sel platinique s'obtient à l'état de précipité jaune pâle, en apparence amorphe, presque insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'acide chlorhydrique concentré et bouillant. En se refroidissant, cette

dissolution dépose des cristaux magnifiques, d'un jaune orangé. Le sel platinique contient

$$C^{14}H^{31}PAsPtCl^6 = \left[(C^2H^4)''\left\{\begin{matrix}(C^2H^5)^3P\\(C^2H^5)^3As\end{matrix}\right.\right]Cl^2.$$

Les combinaisons du phospharsonium, et surtout le dioxyde, sont moins stables que les termes correspondants des séries diphosphonique et phosphammonique. Soumise à l'ébullition, la base libre se scinde en triéthylarsine et en oxyde de triéthylphosphonium oxéthylique :

$$(C^2H^4)''(C^2H^5)^5PAs\left\{\begin{matrix}H^2\\\end{matrix}\right.O^2 = (C^2H^5)^3As + \left.\right\}[(C^4H^5O)(C^2H^5)^3P\left\{\begin{matrix}H\\\end{matrix}\right.O.$$

URÉES DES AMMONIAQUES DIATOMIQUES

L'action de l'acide et des éthers cyaniques sur les monamines donne naissance à des corps qu'on a désignés sous le nom d'*urées composées*.

En adaptant cette réaction aux diamines, on obtient un groupe d'urées composées d'un ordre supérieur, remarquables par leurs caractères bien définis et par les transformations qu'elles subissent.

Le dichlorure d'éthylène-diammonium, traité par le cyanate d'argent, produit l'*urée éthylénique*, qu'on obtient sous forme de cristaux prismatiques, en évaporant la solution séparée du chlorure d'argent. Ce corps est soluble dans l'eau et dans l'alcool; il renferme

$$C^8H^{10}Az^4O^4,$$

et se forme par l'union de 1 molécule d'éthylène-diamine avec 2 molécules d'acide cyanique :

$$C^4H^8Az^2 + 2(C^2HAzO^2) = C^8H^{10}Az^4O^4.$$

L'urée éthylénique fond à 192°; elle se dissout facilement et sans décomposition dans les acides chlorhydrique et azotique; mais elle ne se combine pas avec ces acides. Les solutions évaporées au bain marie abandonnent l'urée éthylénique à l'état de pureté. Sous l'influence de la potasse, ce corps fixe les éléments de l'eau et se transforme en acide carbonique, en ammoniaque et en éthylène-diamine :

$$C^8H^{10}Az^4O^4 + 4KO,HO = 4(KO,CO^2) + 2H^3Az + C^4H^8Az^2.$$

C'est donc une véritable urée.

L'urée éthylénique se combine avec le bichlorure de platine et le trichlorure d'or.

Le sel platinique s'obtient en prismes d'une couleur orangée, renfermant

$$C^8H^{10}Az^4O^4,HCl,PtCl^2.$$

Le sel d'or cristallise en écailles jaune d'or; il contient

$$C^8H^{10}Hz^4O^4,HCl,AuCl^3.$$

URÉES ÉTHYLÈNE-ÉTHYLIQUES.

En soumettant le cyanate d'argent à l'action du dibromure d'éthylène-diammonium diéthylique, on observe une réaction analogue à celle que produit l'éthylène-diamine. La solution, séparée du bromure d'argent, se prend en masse par le refroidissement. La nouvelle substance peut être purifiée facilement par la cristallisation dans l'alcool absolu, qui laisse déposer l'*urée diéthylène-diéthylique*, sous forme d'aiguilles incolores, extrêmement solubles dans l'eau et dans l'alcool, contenant $C^{16}H^{18}Az^4O^4$.

L'urée diéthylène-diéthylique fond à 124° en se décomposant en partie : combinée avec le bichlorure de platine, elle donne naissance au sel $C^{16}H^{18}Az^4O^4,HCl,PtCl^2$.

Le trichlorure d'or forme un sel analogue, qui est extrêmement instable.

Quand on verse goutte à goutte de l'éther cyanique dans l'éthylène-diamine anhydre, on obtient une réaction des plus vives. Chaque goutte tombe avec le bruit du fer rouge plongé dans l'eau. Par le refroidissement, le mélange se solidifie en une masse cristalline qu'on purifie sans difficulté en la dissolvant dans l'eau ou dans l'alcool faible. On obtient de cette manière des aiguilles fines, présentant pour composition $C^{16}H^{18}Az^4O^4$.

Cette substance est isomérique, mais non identique avec le corps obtenu par l'action du cyanate d'argent sur le dibromure d'éthylène diammonium-diéthylique.

L'urée qu'on obtient au moyen de l'éthylène-diamine et de l'éther cyanique se dissout facilement dans l'eau bouillante; elle est peu soluble dans l'eau froide, moins soluble dans l'alcool ordinaire, presque insoluble dans l'alcool absolu; elle fond à 201° et se solidifie de nouveau à 185°. Cette matière est très-stable, mais parfaitement indifférente.

Une comparaison superficielle des propriétés physiques des deux substances suffit pour établir la différence absolue entre les deux isomères; mais cette différence se manifeste d'une manière encore plus saillante par l'étude des changements que les deux corps subissent sous l'influence des réactifs.

L'urée provenant de l'union de l'éthylène-diamine diéthylique et de l'acide cyanique fournit, par l'action de la potasse d'une part, de l'éthylène-diamine diéthylique, et, d'autre part, de l'acide carbonique et de l'ammoniaque, c'est-à-dire les produits de décomposition de l'acide cyanique :

$$C^{16}H^{18}Az^4O^4 + 4KO,HO = (C^4H^4)''(C^4H^5)^2H^2Az^2 + 2H^3As + 4KO,CO^2.$$

Au contraire, l'urée qui doit sa naissance à l'action de l'éthylène-

diamine sur l'éther cyanique, se scinde sous l'influence des alcalis en éthylène-diamine d'une part, en acide carbonique et en éthylamine, d'autre part, c'est-à-dire en dérivés de l'éther cyanique :

$$C^{16}H^{18}Az^4O^4 + 4KO,HO = (C^4H^4)''H^6Az^2 = 2(C^4H^5)H^2Az + 4KO,CO^2.$$

(M. A. W. Hofmann.)

ÈTHERS COMPOSÉS DU GLYCOL.

Les recherches de M. Wurtz sur les alcools diatomiques ont démontré que ces composés doivent être rapportés à 2 molécules d'eau $\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4$ dans lesquelles 2 atomes d'hydrogène sont remplacés par un hydrocarbure diatomique de la forme $C^{2n}H^{2n}$; les deux autres atomes peuvent être remplacés par les radicaux des acides ou des alcools monobasiques, ce qui donne naissance aux éthers composés du glycol. On peut obtenir ces combinaisons par divers procédés.

ÉTHERS COMPOSÉS A UN SEUL RADICAL.

On les obtient avec facilité en chauffant vers 200° des quantités équivalentes d'acides et de glycol, dans un tube scellé à la lampe. La réaction qui leur donne naissance peut être formulée ainsi qu'il suit, en appelant R le radical acide :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{Glycol.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix}R\\H\end{matrix}\right\}}_{\text{Acide.}} = \underbrace{\left\{\begin{matrix}C^4H^4\\R\\H\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{Éther composé.}} = H^2O^2.$$

Cette méthode permet d'obtenir des éthers très-purs.

GLYCOL MONOACÉTIQUE. $\left.\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^4$.

Le glycol monoacétique constitue un liquide incolore, oléagineux, bouillant à 180°, plus dense que l'eau, miscible en toutes proportions à ce liquide ainsi qu'à l'alcool; la solution aqueuse est neutre. La potasse et la baryte décomposent très-rapidement cette combinaison en glycol et en acétate. Lorsqu'on traite le glycol monoacétique par la baryte caustique, la quantité d'acide acétique qui se sépare de 1 équivalent de cette substance répond exactement à 1 équivalent.

Le glycol monoacétique s'obtient de la manière suivante :

On introduit dans une bouteille à eau de Seltz 60 grammes de bromure d'éthylène, 60 grammes d'acétate de potasse et 120 grammes d'alcool à 85° centésimaux; on bouche la bouteille hermétiquement, et on l'expose pendant deux jours à la température de l'eau bouillante.

Il s'est formé au bout de ce temps un abondant dépôt de bromure de potassium et un liquide incolore. Ce dernier, soumis à la distillation, passe de 180° à 185° centigrades.

Au-dessous de 180°, on ne recueille que de l'alcool, de l'éther acétique, de l'eau et une petite quantité de bromure d'éthylène non décomposé, et ce qui passe de 100° à 130° constitue principalement de l'acide acétique ; on recueille à part les portions qui distillent entre 130° et 180°, et entre 180° et 185°.

Le liquide qui passe entre 180° et 185°, constitue le glycol monoacétique. Avant 180°, il distille un mélange de monoacétate de glycol et d'acide acétique.

Dans la préparation du glycol monoacétique, on peut remplacer le bromure d'éthylène par la liqueur des Hollandais ; mais, dans ce cas, la décomposition de l'acétate est beaucoup plus lente.

La production du glycol monoacétique peut être représentée, dans ce cas, par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^4H^4Br^2}_{\text{Bromure d'éthylène.}} + \underbrace{2(C^4H^3O^3,KO)}_{\text{Acétate de potasse.}} + 2HO = 4Br + \underbrace{C^8H^8O^6}_{\text{Glycol monoacétique.}} + \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}}.$$

Une partie de l'acide acétique mis en liberté forme de l'éther acétique avec l'alcool. (M. Atkinson.)

Cette préparation peut être exécutée sur une grande échelle, en opérant avec 1 kilogramme de bromure d'éthylène à la fois. Il suffit d'introduire le mélange de bromure, d'acétate et d'alcool dans un grand ballon qui est chauffé au bain-marie, après avoir été mis en communication avec un réfrigérant de Liebig, disposé de manière à permettre aux vapeurs d'alcool condensées de refluer dans le ballon. La réaction est terminée au bout de quelques jours d'ébullition.

Le glycol monoacétique peut être obtenu en chauffant pendant vingt-quatre heures vers 200° des quantités équivalentes de glycol et d'acide acétique pur dans un tube scellé à la lampe. On ouvre le tube au bout de ce temps et l'on distille le liquide en séparant les produits qui passent au-dessus de 180°. (M. Lourenço.)

GLYCOL MONOBUTYRIQUE. $C^{12}H^{12}O^6 = \left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^8H^7O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^4$.

Le glycol monobutyrique, préparé en chauffant pendant vingt-quatre heures vers 200° des quantités équivalentes de glycol et d'acide butyrique pur, dans un tube scellé à la lampe, bout vers 220°. Il est liquide, incolore, huileux, laissant une tache assez persistante sur le papier ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther en toutes proportions, et exhale une odeur assez prononcée d'acide butyrique.

GLYCOL MONOVALÉRIQUE. $C^{14}H^{14}O^6 = \left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^{10}H^9O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O^4$.

Le glycol monovalérique, obtenu de la même manière que le glycol monobutyrique, présente avec celui-ci une grande analogie de propriétés physiques, hormis l'odeur, qui est celle de l'acide valérique.

Le glycol monovalérique est incolore, huileux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther; il bout vers 240°. (M. Lourenço.)

ÉTHERS A DEUX RADICAUX D'UN MÊME ACIDE MONOBASIQUE.

Les éthers de cette espèce peuvent être obtenus par la méthode de M. Wurtz, en faisant réagir le bromure d'éthylène sur les sels d'argent. Ils se forment aussi par l'action du même bromure sur les sels de potasse en dissolution dans l'alcool étendu; mais à la suite d'une saponification partielle par l'eau, contenue dans l'alcool, le produit se dédouble.

Les éthers à deux radicaux du même acide se forment très-facilement par l'action d'un excès d'acide sur le glycol ou sur l'éther à un seul radical du même acide. La réaction se produit plus difficilement, parce que le glycol, déjà combiné avec un radical acide, a beaucoup moins d'affinité pour le second.

Tous ces éthers distillent sans altération. Ils subissent par l'action de l'eau une décomposition analogue à celle des éthers composés de l'alcool éthylique et des combinaisons correspondantes de la glycérine, c'est-à-dire qu'ils se dédoublent comme ces derniers en alcools et en acides ou en composés intermédiaires. Cette dernière circonstance explique la formation du glycol monoacétique plus ou moins pure dans l'action du bromure d'éthylène sur l'acétate de potasse en dissolution dans l'alcool étendu. Le diacétate formé se saponifie partiellement par l'action de l'eau, et le produit obtenu offre une composition variable suivant la concentration de l'alcool et la durée de l'opération.

GLYCOL DIACÉTIQUE. $C^{12}H^{10}O^8$.

Le glycol diacétique pur est un liquide incolore, neutre, doué d'une légère odeur acétique, surtout lorsqu'il est chaud. Sa densité à zéro est de 1,128. Il bout de 186° à 187°.

Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Versé dans une petite quantité d'eau, il forme au fond de ce liquide une couche oléagineuse. Il se dissout dans 7 fois son volume d'eau à 22°. Le chlorure de calcium le sépare de cette dissolution.

Sa composition est exprimée par la formule $C^{12}H^{10}O^8$.

GLYCOL DIBUTYRIQUE. $C^{20}H^{18}O^8$.

Le glycol dibutyrique est un liquide incolore, doué d'une odeur buty-

rique assez prononcée et assez tenace lorsque la peau en est imprégnée. Sa densité à zéro est de 1,024. Il est complétement insoluble dans l'eau; mais il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Il bout vers 240° et distille sans altération.

Le glycol dibutyrique est obtenu de la manière suivante :

On chauffe pendant plusieurs jours au bain-marie une pâte formée par 90 grammes de butyrate d'argent, 48 grammes de bromure d'éthylène, et une quantité suffisante d'acide butyrique. On épuise par l'éther le produit de la réaction, on filtre et l'on distille. L'éther distille d'abord, puis l'acide butyrique libre; enfin le point d'ébullition s'élève au-dessus de 200°. Entre 230° et 241°, la plus grande partie du liquide passe à la distillation. On en a obtenu une quantité notable, et il semble que la réaction du bromure d'éthylène sur le butyrate d'argent soit plus nette et plus facile que celle du même bromure sur l'acétate. Le produit qui passe de 239° à 241°, est le glycol dibutyrique, dont la composition est représentée par la formule $C^{20}H^{18}O^8$. (M. Ad. Wurtz.)

GLYCOL DIVALÉRIQUE. $C^{24}H^{22}O^8 = \left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ 2(C^{10}H^9O^3) \end{matrix}\right\} O^4$.

Le glycol divalérique, obtenu par l'action d'un excès d'acide sur le glycol monovalérique, est un liquide bouillant vers 255°, huileux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

GLYCOL DISTÉARIQUE. $C^{76}H^{74}O^8$.

Le glycol distéarique s'obtient en faisant réagir le bromure d'éthylène sur du stéarate d'argent. Le produit de la réaction est épuisé par l'éther; la solution éthérée est traitée par l'hydrate de chaux, filtrée et soumise à l'évaporation spontanée. Elle laisse déposer de petits mamelons qui sont comprimés entre des feuilles de papier. On obtient ainsi le glycol distéarique sous forme de petites paillettes brillantes, légères, fusibles à 76°, ressemblant beaucoup à la stéarine. Leur composition est représentée par la formule $C^{76}H^{74}O^8$.

GLYCOL DIBENZOÏQUE. $C^{32}H^{14}O^8$.

Le glycol dibenzoïque se présente sous la forme de prismes rhomboïdaux droits, brillants et incolores. Ces cristaux fondent à 67°; le liquide bout à une température supérieure au point d'ébullition du mercure, et distille sans altération. La potasse, même étendue, dédouble cette substance à chaud en acide benzoïque et en glycol.

Le glycol dibenzoïque est obtenu en mêlant du benzoate d'argent avec du bromure d'éthylène et en chauffant pendant plusieurs jours au bain-marie le mélange dans un ballon à long col. Le produit de la réaction est repris par l'éther : la solution éthérée est traitée par une petite

quantité de chaux éteinte, filtrée et distillée au bain-marie. Le résidu se remplit de cristaux par le refroidissement. Ces cristaux sont séparés de l'eau mère, pressés entre du papier et purifiés par plusieurs cristallisations dans l'éther.

ÉTHERS A DEUX RADICAUX DIFFÉRENTS, OU ÉTHERS MIXTES.

Les éthers de cette espèce se forment en traitant l'éther du glycol à un seul radical acide par un autre acide; si donc on appelle R et R' les deux radicaux, on peut représenter la réaction par l'équation suivante :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^4\\R\\H\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{Éther à un seul radical acide.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix}R'\\H\end{matrix}\right\}O^2}_{\text{Acide à un autre radical.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix}C^4H^4\\R\\R'\end{matrix}\right\}O^4}_{\text{Éther mixte.}} + H^2O^2.$$

Le glycol butyroacétique et le glycol valéroacétique peuvent être obtenus de cette manière.

GLYCOL BUTYROACÉTIQUE. — BUTYROACÉTATE DE GLYCOL. — BUTYROACÉTATE D'OXYDE D'ÉTHYLÈNE.

Ce composé se forme par la réaction de quantités équivalentes de butyrate d'argent et de chloracétine du glycol. On traite le produit par l'éther et l'on distille. Le butyroacétate passe entre 208° et 215°. Sa saveur est amère et piquante. Il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool. Difficilement décomposable par une solution aqueuse de potasse, il se décompose aisément par l'action de la potasse solide en chlorure de potassium, en butyrate de potasse et en oxyde d'éthylène.

En réagissant sur l'acétate d'argent, le chlorobutyrate d'oxyde d'éthylène donne du chlorure d'argent et du butyroacétate d'oxyde d'éthylène.

(M. Maxwell Simpson.)

GLYCOL VALÉROACÉTIQUE. $C^{18}H^{16}O^8 = \left\{\begin{matrix}C^4H^4\\C^4H^3O^2\\C^{10}H^9O^2\end{matrix}\right\}O^4$.

Le glycol valéroacétique est liquide, huileux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et dans l'alcool. Il bout vers 230°.

CHLORACÉTINE DU GLYCOL.

La chloracétine du glycol s'obtient en faisant passer du gaz chlorhydrique sec dans un mélange de quantités équivalentes d'acide acétique et de glycol, et en faisant chauffer le liquide pendant quatre heures au bain-marie dans un tube scellé. Si l'on ajoute de l'eau au produit de la réaction, on en sépare une huile dense qui doit être lavée avec

de l'eau, séchée sur du chlorure de calcium et distillée. Presque tout le liquide passe entre 144° et 146°. Ce liquide constitue la chloracétine du glycol.

Un procédé facile pour préparer la chloracétine du glycol consiste à traiter le glycol monoacétique, maintenu à 100° au bain-marie, par un courant de gaz chlorhydrique sec. On ajoute de l'eau au produit de la réaction; on lave le liquide oléagineux précipité; on le déshydrate au moyen du chlorure de calcium et on le distille. La chloracétine du glycol passe entre 144° et 146°.

La chloracétine du glycol est incolore, d'une densité de 1,783 à zéro. Elle bout à 145° et distille sans altération. Elle n'est pas décomposée par l'eau froide : l'eau bouillante elle-même ne la décompose que difficilement; la potasse la dédouble en chlorure et en acétate. Il se forme probablement en même temps de l'oxyde d'éthylène. La chloracétine du glycol est isomère avec le produit qui se forme par l'action du chlorure d'acétyle sur l'aldéhyde. Celui-ci diffère de la chloracétine par son point d'ébullition, qui est inférieur de 23°, et par cette circonstance qu'il est plus facilement décomposé par l'eau et par la potasse. Avec la potasse, le produit dérivé de l'aldéhyde donne du chlorure, de l'acétate et de la résine d'aldéhyde. (M. MAXWELL SIMPSON.)

IODACÉTINE DU GLYCOL.

Ce composé se forme par l'action du gaz iodhydrique sur un mélange d'acide acétique cristallisable et de glycol. Le produit de la réaction étant précipité par l'eau, il se sépare un liquide dense, oléagineux, qui est lavé avec une dissolution très-étendue de potasse et qui est desséché dans le vide.

Le même composé peut être obtenu très-facilement en soumettant le glycol monoacétique à l'action du gaz iodhydrique.

L'iodacétine du glycol ainsi obtenue est douée d'une odeur douceâtre et piquante en même temps. Fortement refroidie, elle cristallise en tables. Elle est insoluble dans l'eau, au fond de laquelle elle tombe, et se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. L'hydrate de potasse la décompose en iodure de potassium, en acétate de potasse et en oxyde d'éthylène. (M. MAXWELL SIMPSON.)

CHLOROBENZOÏNE DU GLYCOL. — CHLOROBENZOATE D'OXYDE D'ÉTHYLÈNE.

Ce composé a été obtenu en faisant réagir le gaz chlorhydrique sur un mélange de glycol et d'acide benzoïque maintenu à 100°. La réaction étant terminée, l'excès d'acide benzoïque a été enlevé par des lavages à l'eau chaude; enfin le produit a été dissous dans l'alcool et précipité par l'eau. On l'a desséché dans le vide sur l'acide sulfurique. Une

autre portion a été distillée. On a recueilli ce qui a passé entre 260° et 270°.

La chlorobenzoïne du glycol est un liquide doué d'une saveur piquante et un peu amère. Elle est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool et dans l'eau. Elle est un peu déliquescente; à 100°, elle se décompose légèrement. (M. MAXWELL SIMPSON.)

ÉTHERS A UN SEUL RADICAL D'UN ACIDE POLYBASIQUE.

GLYCOL OXALIQUE.

Le glycol oxalique est obtenu de la manière suivante :

L'oxalate d'argent est trituré avec du bromure d'éthylène et le mélange est chauffé pendant plusieurs jours au bain-marie. La réaction étant terminée, on épuise le résidu par l'éther; on traite la liqueur éthérée par la chaux; on filtre et l'on distille l'éther au bain-marie. Il reste une petite quantité d'un liquide doué d'une saveur sucrée particulière, insoluble dans l'eau, bouillant à une température élevée, mais paraissant se décomposer par la distillation. Ce liquide, traité par l'ammoniaque, donne instantanément un abondant précipité d'oxamide.

(M. WURTZ.)

ACTION DE L'ACIDE SUCCINIQUE SUR LE GLYCOL.

ACIDE SUCCINO-ÉTHYLÉNIQUE. — GLYCOL SUCCINIQUE.

L'acide succinique, insoluble dans le glycol à froid, s'y dissout complétement, lorsque, après les avoir introduits en quantités équivalentes dans des tubes scellés à la lampe, on les chauffe pendant plusieurs heures entre 190° et 200°. On obtient, après le refroidissement, un liquide limpide, homogène, huileux, de la consistance de la glycérine, d'une saveur acide, donnant une réaction fortement acide aux papiers réactifs et se décomposant par la distillation. Ce liquide, qui constitue l'*acide succino-éthylénique*, abandonné à lui-même pendant vingt-quatre heures, se prend en une masse de petits cristaux qui fondent au-dessous de 100°.

L'acide succino-éthylénique est soluble dans l'eau et dans l'alcool, peu soluble dans l'éther; mais il se dissout aisément dans un mélange de ces deux derniers.

L'acide succino-éthylénique, soumis à une température élevée, qui doit s'élever à près de 300°, perd de l'eau, et donne par le refroidissement une masse cristalline, fusible à environ 90°. Cette masse fond dans l'eau bouillante en une huile épaisse, qui se solidifie par le refroidissement et ne donne nullement la réaction acide à ce liquide, si l'acide succino-éthylénique employé est pur. Cette circonstance donne le moyen de le débarrasser de l'acide succinique libre. La masse solide est fondue au mi-

lieu de l'eau. Cette dernière est décantée à deux ou trois reprises, et le produit refroidi est exprimé entre des doubles de papier et desséché à 160°. Il constitue alors le *glycol succinique :*

$$C^{20}H^8O^8 = \left\{\begin{matrix} C^4H^4 \\ C^{16}H^4O^4 \end{matrix}\right\} O^4.$$

Le glycol succinique est complétement neutre ; il est insoluble dans l'eau et dans l'éther, mais il se dissout en partie dans l'alcool bouillant et se précipite par le refroidissement en très-petits cristaux. Il se décompose par la distillation.

PROPYLGLYCOL. $C^6H^8O^4$.

Propriétés. — Le propylglycol pur est un liquide incolore, visqueux, inodore, doué d'une saveur sucrée. Sa densité est de 1,051 à zéro et de 1,038 à 23°.

Il bout de 188° à 189°, la boule et la tige du thermomètre étant baignées par la vapeur et un fil de platine plongeant dans le liquide. Il distille sans altération jusqu'à la dernière goutte. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,596.

Le propylglycol se dissout en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool : il se dissout complétement dans 12 à 13 fois son volume d'éther.

Le sodium se dissout dans le propylglycol avec dégagement d'hydrogène.

Préparation.—Le propylglycol est préparé en faisant réagir le bromure de propylène sur l'acétate d'argent, et en décomposant par un alcali le propylglycol acétique obtenu dans cette réaction. Pour 100 parties de bromure, on prend 167 parties d'acétate d'argent sec; on ajoute au mélange une quantité d'acide acétique cristallisable suffisante pour former une bouillie épaisse, et l'on chauffe au bain-marie. Quand la réaction est terminée, on laisse refroidir, on épuise par l'éther, on distille, on recueille séparément ce qui passe entre 140° et 200°. On obtient ainsi le propylglycol diacétique impur. Pour en retirer le propylglycol, on le traite par une dissolution concentrée et chaude de baryte caustique.

Il ne faut pas trop évaporer la solution d'acétate de baryte et de propylglycol avant de la traiter par l'alcool. On perdrait du propylglycol en poussant l'évaporation trop loin. En effet, les vapeurs de cette substance paraissent posséder à 100° une plus grande tension que les vapeurs du glycol. Ce qui le prouve, c'est qu'en soumettant à l'évaporation spontanée le liquide aqueux qui distille entre 100° et 110° avant le propylglycol, on en retire toujours une quantité assez notable de ce corps.

OXYDATION DU PROPYLGLYCOL.

Lorsqu'on chauffe le propylglycol avec de l'acide azotique d'une densité de 1,302, une réaction très-vive se manifeste immédiatement ; il se dégage des torrents de vapeurs rouges auxquelles viennent se mélanger du bioxyde d'azote, de l'azote et de l'acide carbonique. Si l'on fait passer ces produits gazeux à travers un tube refroidi à 12°, il s'y condense un liquide aqueux et acide dans lequel nagent quelques gouttelettes oléagineuses. Si l'on condense à une douce chaleur la liqueur qui reste, elle se prend par le refroidissement en une masse de cristaux d'acide oxalique, ou peut-être d'acide malonique. L'eau mère renferme de l'acide glycolique.

Lorsqu'on fait chauffer légèrement du propylglycol avec de l'acide azotique d'une densité de 1,148, la réaction est à peine moins énergique qu'avec l'acide plus concentré. Elle s'accomplit plus lentement et plus régulièrement lorsqu'on dispose l'acide et le propylglycol étendu d'eau par couches dans une éprouvette étroite, comme pour l'oxydation du glycol. Mais, dans ce cas encore, il se dégage de l'acide carbonique, et le produit principal de la réaction est de l'acide glycolique à l'état de glycolate de chaux.

L'eau mère alcoolique qui a laissé déposer le glycolate de chaux, est évaporée à siccité et reprise par de l'alcool absolu auquel on ajoute une petite quantité d'hydrate de chaux. Sa solution alcoolique, filtrée et évaporée dans le vide, laisse une matière visqueuse, soluble dans l'eau, dont la nature n'a pas été déterminée.

OXYDATION LENTE DU PROPYLGLYCOL.

On dispose au fond d'un matras à fond plat un mélange de noir et d'éponge de platine. On chasse tout l'air du matras en y faisant arriver un courant de gaz carbonique. On verse ensuite rapidement à l'aide d'un tube à entonnoir, et pendant que le gaz passe encore, une solution de propylglycol dans 5 à 6 fois son volume d'eau, de manière à humecter uniformément le platine. On bouche ensuite le ballon à l'aide d'un bouchon dans lequel on engage un tube droit ouvert, et on l'abandonne à lui-même pendant huit à dix jours. L'air y pénétrant peu à peu par diffusion, l'oxydation du propylglycol s'accomplit lentement. On reconnaît les progrès de l'oxydation à l'acidité de plus en plus prononcée que prend le liquide dont le platine est imprégné. Quand on la juge terminée, on ajoute de l'eau chaude, on filtre, on lave le platine qui reste sur le filtre et l'on neutralise par la chaux les eaux acides filtrées. La solution du sel calcaire est évaporée presque à siccité et le résidu est repris par l'alcool absolu. Il se forme un précipité de glycolate de chaux, tandis qu'il reste du lactate en dissolution. La solution alcoolique

est précipitée par un léger excès d'acide oxalique, puis filtrée ; la liqueur acide, débarrassée de l'alcool par évaporation, est reprise par l'eau et neutralisée à chaud par l'hydrocarbonate de zinc. Par une concentration ménagée et par le refroidissement, elle donne du lactate de zinc. L'expérience ne laisse aucun doute sur le fait de la formation de l'acide lactique par l'oxydation lente du propylglycol ; cet acide prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{C^6H^8O^4}_{\text{Propylglycol.}} + O^4 = \underbrace{C^6H^6O^6}_{\text{Acide lactique.}} + 2HO.$$

Lorsque l'oxydation lente du propylglycol s'accomplit d'une manière trop énergique, le produit principal de la réaction est de l'acide glycolique. Le glycolate de chaux, insoluble dans l'alcool, se sépare du lactate avec la plus grande facilité. (M. Ad. Wurtz.)

ACIDE LACTIQUE PRODUIT PAR L'OXYDATION DU PROPYLGLYCOL.

Nous venons de voir que le propylglycol, exposé à l'action de l'air sous l'influence du noir de platine, se convertit en acide lactique. Ce fait paraît indiquer que le propylglycol est l'alcool correspondant à l'acide lactique. On peut, en effet, comparer la réaction dont il s'agit à la transformation bien connue de l'alcool en acide acétique sous l'influence de l'air et du noir de platine :

$$\underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + O^4 = \underbrace{C^4H^4O^4}_{\text{Acide acétique.}} + 2HO.$$

$$\underbrace{C^6H^8O^4}_{\text{Propylglycol.}} + O^4 = \underbrace{C^6H^6O^6}_{\text{Acide lactique.}} + 2HO.$$

Lorsque nous avons examiné (tome IV, page 350) les propriétés de l'acide lactique et de ses dérivés, nous avons admis que la formule de cet acide est $C^6H^6O^6$ et que cet acide est monobasique. Cette opinion est toutefois controversée.

Certains chimistes, s'appuyant sur le dédoublement de l'acide lactique en acide butyrique, acide carbonique et hydrogène, sur l'existence de l'acide lactique anhydre, de l'acide lactamique, des lactates acides et des lactates doubles, admettent, suivant l'opinion émise pour la première fois par Gerhardt, que l'acide lactique est un acide bibasique renfermant 12 équivalents de carbone. (M. Strecker.)

D'autres chimistes, prenant pour bases de leur opinion la transformation du propylglycol en acide lactique et la production du chlorure de lactyle et des composés éthérés qui en dérivent, admettent bien également que l'acide lactique est bibasique ; mais ils n'y reconnaissent que 6 équivalents de carbone. (M. Wurtz.)

D'autres enfin trouvent que l'existence des composés découverts par M. Wurtz peut aisément s'expliquer dans l'hypothèse que l'acide lactique est monobasique, et que sa formule est $C^6H^6O^6$. (M. Kolbe.)

Nous allons donner ici le résumé des recherches publiées récemment sur ces intéressantes questions; elles complètent l'étude de l'acide lactique que nous avons faite dans le tome IV.

ACIDE BENZOLACTIQUE. $C^{20}H^{10}O^8$.

L'acide benzolactique peut être obtenu de la manière suivante :

On chauffe pendant quelques heures, à 200°, un mélange de 10 parties d'acide lactique sirupeux et de 14 parties d'acide benzoïque; il distille de l'eau, et le col de la cornue se recouvre de cristaux d'acide benzoïque. Le résidu de la cornue forme une masse fondue, faiblement colorée en brun, qui, par le refroidissement, se prend peu à peu en cristaux. Cette masse est formée par un mélange d'acide benzoïque et d'acide benzolactique qu'on sépare en les traitant par une quantité de carbonate de soude insuffisante pour dissoudre le tout. L'acide benzolactique se dissout en se combinant avec la soude, tandis que l'acide benzoïque et la matière colorante restent insolubles. La solution aqueuse ne contient pas plus d'acide benzoïque que l'eau pure n'en contiendrait, et peut en être débarrassée par l'éther. Traitée par l'acide chlorhydrique, elle laisse déposer des cristaux incolores d'acide benzolactique, qu'on peut purifier par cristallisation dans l'eau ou dans l'alcool éthéré.

Cet acide forme des cristaux incolores, tantôt aplatis, tantôt allongés, mais jamais minces comme les cristaux d'acide benzoïque. Ils sont un peu gras au toucher et fondent à 112°. En se refroidissant, l'acide benzolactique reste longtemps liquide et se prend enfin en une masse cristalline. A 100° ou 120°, il ne se sublime pas, et la moindre trace d'acide benzoïque peut être découverte dans l'acide benzolactique impur, quand on le chauffe au bain-marie entre deux verres de montre. L'acide benzoïque se sublime sur le verre de montre supérieur. L'acide benzolactique, fortement chauffé, entre en ébullition et donne par sublimation des cristaux probablement formés par l'acide inaltéré. Cet acide se dissout dans 400 parties d'eau froide, et plus facilement dans l'eau bouillante : l'alcool le dissout très-facilement, et l'éther l'enlève, par l'agitation, à la solution aqueuse. Quand on le fait bouillir avec une quantité d'eau incapable de le dissoudre entièrement, l'excès d'acide fond. Cette propriété le distingue de l'acide benzoïque.

L'acide benzolactique est un acide monobasique : il forme, avec tous les acides monobasiques, des sels doubles qui ont la plus grande analogie avec les benzoates.

Le *benzolactate de baryte*, $BaO,C^{20}H^9O^7 + 6HO$, cristallise de sa solution aqueuse en petites paillettes hexagonales qui perdent leur eau à 100°.

Le *benzolactate d'argent*, $AgO,C^{20}H^9O^7$, se précipite en flocons lorsqu'on mêle des solutions de benzolactate d'ammoniaque et d'azotate d'argent. Il se dissout dans l'eau bouillante et se dépose de sa dissolution, par le refroidissement, en aiguilles fines et incolores.

L'acide benzolactique se distingue encore de l'acide lactique, en ce que ses solutions neutres ne sont pas précipitées par l'acétate de plomb, et que, même par l'addition de l'ammoniaque, le précipité ne se forme qu'au bout de quelque temps. Soumis à l'ébullition avec de l'eau, cet acide se décompose très-lentement en acide benzoïque et en acide lactique; le dédoublement est facilité par la présence de l'acide sulfurique. Une partie de l'acide benzoïque, mise en liberté, s'échappe avec les vapeurs aqueuses, tandis que la plus grande partie cristallise par le refroidissement. (M. STRECKER.)

LACTATES DOUBLES.

LACTATE DE POTASSE ET DE CHAUX.

Le lactate de potasse et de chaux peut être obtenu en divisant en deux parties égales une solution de lactate de chaux, en précipitant une partie de cette dissolution par le carbonate de potasse et en réunissant les deux dissolutions : on obtient, après l'évaporation, un liquide sirupeux qui se prend, par l'action ultérieure de la chaleur, en une masse de cristaux grenus et transparents. En les lavant rapidement avec de l'eau froide, on les débarrasse du sirop incristallisable qui les imprègne, et on les obtient purs et en apparence sous forme d'octaèdres. Ces cristaux ne perdent rien à 120°.

LACTATE DE SOUDE ET DE CHAUX.

Ce sel peut être préparé comme le précédent. Il cristallise en grains durs et transparents qui perdent de l'eau à 100° en devenant opaques, et qui fondent à une température élevée.

LACTATE DE SOUDE ET DE ZINC.

Ce sel se produit en précipitant partiellement le lactate de zinc par le carbonate de soude; on évapore jusqu'à ce que le résidu sirupeux se prenne, après le refroidissement, en une masse cristalline, molle, qu'on dessèche en l'exprimant entre des doubles de papier. Ces cristaux, desséchés au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, perdent, à 120°, 9 pour 100 d'eau.

ÉTHERS LACTIQUES.

LACTATE MONOÉTHYLIQUE. $C^6H^5O^5,C^4H^5O$.

Cet éther s'obtient en distillant au bain d'huile un mélange de 1 partie de lactate de potasse et de chaux avec 1 partie, 4 de sulfovinate de potasse. La réaction commence à 150°; la masse devient pâteuse, et il se dégage des vapeurs qui se condensent en un liquide incolore. Ce liquide, mis en contact avec du chlorure de calcium fondu, en dissout une quantité considérable, et, au bout de peu de temps, la solution se prend en une masse de cristaux transparents, incolores, qui sont une combinaison de chlorure de calcium et de lactate monoéthylique. Lorsqu'on la chauffe dans une cornue, on peut en dégager le lactate monoéthylique. (M. STRECKER.)

Le lactate monoéthylique se forme encore avec la plus grande facilité lorsqu'on fait chauffer pendant quelques heures, à 170°, dans des tubes scellés, de l'acide lactique sirupeux avec de l'alcool absolu. On soumet le produit de la réaction à la distillation fractionnée, et l'on recueille ce qui passe entre 150° et 160°. Cette portion, étant soumise à une nouvelle rectification, donne le lactate monoéthylique.

(MM. WURTZ et FRIEDEL.)

Le lactate monoéthylique est incolore et possède une faible odeur et une densité de 1,0542 à 0° et de 1,042 à 13°. Il bout à 156° sous la pression de $0^m,753$. Il est neutre et miscible en toutes proportions avec l'eau, l'alcool et l'éther. En se mêlant avec l'eau, le lactate monoéthylique prend immédiatement une réaction acide, et lorsqu'on fait bouillir cette solution avec l'oxyde de zinc, on obtient du lactate de zinc.

(MM. STRECKER, WURTZ et FRIEDEL.)

Lorsqu'on traite le lactate monoéthylique par du potassium, le métal se dissout; il se dégage de l'hydrogène et il se produit un composé visqueux, isomérique avec l'éthyllactate de potasse. Lorsque, après avoir dissous ce composé dans l'alcool absolu, on le traite par l'iodure d'éthyle, il se forme de l'iodure de potassium et du lactate diéthylique.

(MM. WURTZ et FRIEDEL.)

LACTATE DIÉTHYLIQUE. $C^6H^4O^4,2(C^4H^5O)$.

Ce composé a été obtenu par la réaction de l'éther chlorolactique sur l'éthylate de soude.

On dissout dans l'alcool absolu une quantité de sodium correspondant au chlore de l'éther chlorolactique que l'on veut décomposer, et l'on ajoute l'éther chloré, par petites portions, à la solution d'éthylate de soude. Il se manifeste immédiatement une réaction qui donne naissance à un précipité de chlorure de sodium. Pour compléter cette réaction, on chauffe pendant quelques heures au bain-marie le liquide renfermé dans

un matras scellé à la lampe. Après le refroidissement, on soumet le tout à la distillation en plaçant le ballon dans un bain d'huile. Il passe d'abord de l'alcool; mais le thermomètre s'élève bientôt au-dessus de 150°. A ce moment, on change de récipient pour recueillir le lactate diéthylique qui distille. On peut en extraire une certaine quantité du liquide qui a passé entre 90° et 150°, soit en soumettant ce liquide à une nouvelle distillation, soit en le mélangeant à une solution de chlorure de calcium. Le produit obtenu est purifié par une nouvelle distillation.

Le lactate diéthylique pur est un liquide transparent et mobile, doué d'une odeur éthérée, agréable. Il bout à 156°,5 sous la pression de $0^m,757$. Sa densité, à 0°, est de 0,9203; sa densité de vapeur a été trouvée de 5,052.

Le lactate diéthylique est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; la potasse caustique le décompose. (M. WURTZ.)

ACIDE ÉTHYLLACTIQUE. $C^6H^5O^5,C^4H^5O,HO$.

L'acide éthyllactique résulte de la décomposition du lactate diéthylique.

Lorsqu'on fait bouillir le lactate diéthylique avec une lessive alcaline concentrée dans un appareil où les vapeurs qui s'élèvent, se condensent et refluent sans cesse, il disparaît bientôt. Une certaine quantité d'alcool est mise en liberté, et il se forme de l'acide éthyllactique qui sature en partie la potasse employée.

Pour obtenir l'*éthyllactate de chaux*, on sature exactement par l'acide sulfurique la potasse qui a servi à décomposer le lactate diéthylique, on évapore à siccité et l'on reprend par l'alcool absolu, qui dissout l'éthyllactate de potasse. On ajoute à la solution alcoolique une quantité convenable d'acide sulfurique étendu de son volume d'eau, on sépare par filtration le sulfate de potasse précipité et l'on sature exactement la liqueur alcoolique filtrée par de l'hydrate de chaux délayé dans l'eau. On forme ainsi du sulfate et de l'éthyllactate de chaux; mais le sulfate de chaux, qui est complétement insoluble dans l'alcool, se sépare de l'éthyllactate de chaux, qui est soluble dans ce liquide. La solution alcoolique, suffisamment concentrée, laisse déposer ce dernier sous la forme de mamelons d'une grande blancheur.

L'éthyllactate de chaux se dissout très-facilement dans l'eau.

La solution aqueuse le laisse déposer en croûtes cristallines. Il est d'ailleurs moins soluble dans l'alcool absolu que dans l'eau.

LACTAMÉTHANE. = AMIDE ÉTHYLLACTIQUE.

La lactaméthane s'obtient par l'action de l'ammoniaque sur le lactate diéthylique.

Lorsqu'on traite le lactate diéthylique par l'ammoniaque, on n'observe point une réaction immédiate; mais au bout de vingt-quatre ou de quarante-huit heures, la couche éthérée insoluble dans le liquide aqueux

disparaît, et il se forme de l'alcool et une amide de l'acide éthyllactique. Cette amide peut être obtenue à l'état de pureté par la simple évaporation de la liqueur ammoniacale au bain-marie. Lorsque l'ammoniaque s'est dissipée et que l'eau s'est évaporée, la lactaméthane reste sous la forme d'un liquide qui se prend par le refroidissement en une belle masse cristalline, formée par de larges lames brillantes, un peu grasses au toucher. Ces cristaux se dissolvent dans l'eau, l'alcool et l'éther; ils fondent de 62° à 63°, et donnent un liquide incolore, bouillant à 219°, sous la pression de $0^m,761$, et distillant sans altération.

Lorsqu'on fait bouillir la lactaméthane avec la potasse caustique, il se dégage de l'ammoniaque, et il reste de l'acide éthyllactique en combinaison avec la potasse. (M. Ad. Wurtz.)

LACTÉTHYLAMIDE.

La lactéthylamide, qui, bien qu'isomérique avec la lactaméthane, en diffère par toutes ses propriétés, peut être obtenue en faisant réagir l'éthylamide sur la lactide.

Dès qu'on met ces deux corps en contact, l'éthylamine commence à bouillir. Si l'on opère en vases clos et sur des matières parfaitement anhydres, la combinaison s'effectue, et le tout se prend en une masse cristalline. Ce produit a été purifié par une cristallisation dans l'alcool. Il fond à 48°, et le thermomètre peut descendre jusqu'à 40° sans que la matière se solidifie; mais lorsque la cristallisation a commencé, le thermomètre remonte jusqu'à 46°,5.

La lactéthylamide bout à 260° et distille sans altération.

Elle résulte de l'union d'une molécule de lactide avec une molécule d'éthylamine sans élimination d'eau. (MM. Ad. Wurtz et Friedel.)

ÉTHER LACTOBUTYRIQUE.

L'éther lactobutyrique se forme lorsqu'on chauffe pendant plusieurs jours au bain-marie et en vases clos l'éther chlorolactique avec son poids de butyrate de potasse dissous dans l'alcool absolu. Il se forme du chlorure de potassium. Après le refroidissement, on ajoute de l'eau, qui détermine la séparation d'une couche oléagineuse abondante. Cette couche est séparée, lavée avec une solution étendue de carbonate de potasse, desséchée sur du chlorure de calcium et distillée. La majeure partie du liquide passe entre 200° et 210°.

L'éther lactobutyrique ainsi obtenu constitue un liquide oléagineux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, neutre aux papiers réactifs, doué d'une odeur rappelant celle de l'acide butyrique. Il bout à 208°. Sa densité à 0° est de 1,028.

Lorsqu'on le fait chauffer avec la potasse dans un tube fermé, il se dédouble en alcool, en acide butyrique et en acide lactique.

L'éther lactobutyrique se dissout lentement et à la température ordinaire dans l'ammoniaque aqueuse. (M. Ad. WURTZ.)

DILACTATE MONOÉTHYLIQUE.

Le dilactate monoéthylique prend naissance par la réaction de l'éther chlorolactique sur le lactate de potasse en solution alcoolique. On chauffe le mélange pendant plusieurs jours à 100° dans des tubes scellés. Il se forme un dépôt considérable de chlorure de potassium, qui se dissout lorsqu'on ajoute de l'eau, en même temps qu'une couche oléagineuse vient se rassembler à la surface. On sépare ce liquide oléagineux, et après l'avoir déshydraté au moyen du chlorure de calcium, on le soumet à la distillation fractionnée. Le liquide qui passe entre 225° et 238°, représente le dilactate monoéthylique.

Le dilactate monoéthylique est un liquide oléagineux, incolore, d'une densité de 1,134 à 0°. Il bout vers 235°. L'eau seule le saponifie. Une certaine quantité de cet éther, chauffée avec de l'eau pendant deux jours au bain-marie, s'est entièrement décomposée en alcool et en acide lactique. (M. Ad. WURTZ.)

ÉTHER TRILACTIQUE.

Ce composé se forme par l'union directe de la lactide avec l'éther lactique. On chauffe les deux substances pendant plusieurs jours dans des tubes scellés à 140°, et l'on soumet le produit obtenu à la distillation fractionnée. L'éther trilactique passe au-dessus de 250°.

L'éther trilactique est un liquide incolore, très-épais, bouillant vers 270°. La potasse le dédouble en alcool et en acide lactique.

TRILACTATE MONOÉTHYLIQUE.

On obtient comme produit accessoire de la préparation du dilactate monoéthylique un liquide qui possède la composition du trilactate monoéthylique. Lorsque le dilactate monoéthylique a passé à la distillation, le thermomètre s'élève encore, et l'on recueille vers 270° un liquide incolore, épais, qui paraît constituer le *trilactate monoéthylique*. (M. Ad. WURTZ.)

ÉTHERS LACTOSUCCINIQUES.

DILACTOSUCCINATE DIÉTHYLIQUE.

La lactide ne se combine pas avec l'éther succinique, même lorsqu'on fait chauffer les deux substances pendant quatre jours à 180° dans des tubes scellés. Ce procédé n'est donc pas applicable à la préparation d'un éther mixte. Mais on obtient un composé de cette nature en faisant

réagir l'éther chlorolactique sur le succinate, et surtout sur l'éthylsuccinate de potasse en présence de l'alcool.

Lorsqu'on fait chauffer pendant plusieurs jours à 200° un mélange de succinate neutre de potasse, d'éther chlorolactique et d'alcool, il se forme un abondant dépôt de chlorure de sodium, et lorsqu'on soumet le liquide alcoolique à la distillation fractionnée, on recueille de l'éther lactique de 150° à 160°, de l'éther succinique de 210° à 220°, et une petite quantité d'un produit qui passe de 250° à 270°. Ce dernier corps paraît être le *dilactosuccinate diéthylique*.

LACTOSUCCINATE DIÉTHYLIQUE.

Cet éther peut être obtenu en faisant réagir l'éther chlorolactique sur une solution alcoolique d'éthylsuccinate de potasse.

Le lactosuccinate diéthylique ainsi obtenu est un liquide oléagineux, insoluble dans l'eau. Sa densité à 0° est de 1,119. Il bout à 280°. Chauffé avec de l'eau de baryte, il se dédouble en alcool, en acide succinique et en acide lactique. (MM. WURTZ et FRIEDEL.)

OXYDATION DU PROPYLGLYCOL PAR L'HYPERMANGANATE DE POTASSE.

Une solution saturée et froide d'hypermanganate de potasse est versée par petites portions dans 10 grammes de propylglycol dissous dans 3 fois leur volume d'eau. Il se forme un précipité d'hydrate d'oxyde de manganèse et la liqueur s'échauffe beaucoup. On refroidit le ballon en le plongeant dans l'eau froide et l'on ajoute de l'hypermanganate tant que ce sel se décolore facilement. La liqueur filtrée est tout à fait incolore et assez fortement alcaline. Elle est évaporée presque à siccité au bain-marie, puis reprise par l'alcool. Il reste du carbonate de potasse à l'état insoluble, et un autre sel se dissout dans l'alcool. La liqueur alcoolique est précipitée exactement par l'acide sulfurique, étendue, filtrée, puis additionnée d'un excès d'hydrate de chaux délayé dans un peu d'eau, puis filtrée de nouveau. La solution, évaporée convenablement, donne une masse cristalline, confuse, tout à fait différente, par son aspect, du lactate de chaux. Ce sel, très-soluble dans l'eau et soluble dans l'alcool faible, est précipité par l'alcool absolu de sa dissolution aqueuse concentrée sous la forme d'une gelée épaisse. C'est de l'acétate de chaux qui, dissous dans l'eau et décomposé par l'acide sulfurique, donne de l'acide acétique par la distillation. Cet acide est donc un des produits de l'oxydation du propylglycol sous l'influence de l'hypermanganate de potasse.

ACTION DE LA POTASSE ET DE LA SOUDE SUR LE PROPYLGLYCOL.

Lorsqu'on traite le propylglycol par la potasse ou la soude, une portion de l'alcool se dissout avec dégagement de chaleur ; si l'on chauffe

le mélange au bain d'huile vers 250°, une vive réaction se manifeste. On recueille de l'hydrogène et il reste dans le ballon une masse saline à peine colorée. On traite par l'alcool absolu, qui dissout : 1° l'excès de potasse ou de soude, 2° une petite quantité d'un sel alcalin qui est transformé en sel de chaux, 3° une substance résineuse. La solution alcoolique est décomposée aussi exactement que possible par l'acide sulfurique étendu, débarrassée par la filtration du sulfate insoluble dans l'alcool et neutralisée par l'hydrate de chaux. Après une nouvelle filtration, la liqueur est évaporée avec précaution et reprise par l'eau; il se précipite une substance d'apparence résineuse, et il reste en dissolution une petite quantité d'un sel de chaux. Après une nouvelle évaporation, le résidu est repris par l'alcool absolu et la solution alcoolique est précipitée par l'éther. Il se forme un précipité blanc de lactate de chaux, qui est seulement un produit secondaire de la réaction. Le produit principal est de l'acide oxalique, qui se trouve en combinaison avec l'alcali dans le résidu insoluble dans l'alcool absolu.

ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE SUR LE PROPYLGLYCOL.

Lorsqu'on ajoute, par petites portions, du perchlorure de phosphore à du propylglycol, en ayant soin de placer dans un mélange réfrigérant le vase renfermant le propylglycol, une réaction très-violente se manifeste à chaque addition de perchlorure; des torrents de gaz chlorhydrique se dégagent et l'on obtient finalement un liquide jaune qui distille. A 140°, le résidu noircit et se boursoufle. Le liquide qui a passé à la distillation et qui renferme une grande quantité de chloroxyde de phosphore, est décomposé par l'eau froide. Il reste une petite quantité d'un liquide éthéré qui est desséché sur du chlorure de calcium et distillé. L'ébullition commence à 80°; mais la plus grande partie passe entre 90° et 100°. Ce liquide est le *dichlorure de propylène*, qui peut aussi être produit par l'action du chlore sur le propylène à la lumière diffuse.

L'action du perchlorure de phosphore sur le propylglycol est exprimée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^6H^8O^4}_{\text{Propylglycol.}} + 2PCl^5 = \underbrace{2(PO^2Cl^3)}_{\substack{\text{Chloroxyde}\\ \text{de phosphore.}}} + \underbrace{C^6H^6Cl^2}_{\substack{\text{Dichlorure}\\ \text{de propylène.}}} + 2HCl.$$

L'action du perbromure de phosphore sur le propylglycol donne du *dibromure de propylène*, qui peut aussi être obtenu par l'action du brôme sur le propylène.

ACTION DU CHLORURE DE ZINC SUR LE PROPYLGLYCOL.

L'action du chlorure de zinc sur le propylglycol est analogue à celle que ce réactif exerce sur le glycol lui-même. On trouve dans le récipient

un liquide formé de deux couches : une couche inférieure aqueuse et une couche oléagineuse très-abondante qui surnage. Elles sont séparées à l'aide d'un entonnoir. Le liquide aqueux ne renferme aucun produit volatil avant 100°. Le chlorure de calcium, en s'y dissolvant, n'en sépare rien. Le liquide oléagineux, soumis à la distillation fractionnée, commence à bouillir vers 50°, et le point d'ébullition s'élève graduellement jusque vers 200° : tout n'a pas encore passé à cette température. On recueille à part le liquide qui distille avant 65°. Il est limpide, très-mobile, exhale une forte odeur d'aldéhyde et paraît consister en aldéhyde propionique. (M. Ad. Wurtz.)

DICYANURE DE PROPYLÈNE.

Le dicyanure de propylène s'obtient en chauffant au bain-marie un mélange de 2 parties de cyanure de potassium avec 1 partie de dibromure de propylène et une quantité considérable d'alcool. Le dicyanure de propylène est, à la température ordinaire, un liquide neutre, doué d'un goût âcre, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il distille entre 277° et 290° en se décomposant partiellement. Le potassium l'attaque avec formation de cyanure de potassium. L'azotate d'argent, en solution aqueuse, ne l'attaque pas. Chauffé avec la potasse, le cyanure de propylène fournit de l'ammoniaque et un acide dont la nature est encore inconnue. Traité par l'acide chlorhydrique concentré, il donne de l'acide pyrotartrique et du chlorhydrate d'ammoniaque. (M. Maxwell Simpson.)

PROPYLGLYCOL DIACÉTIQUE. $C^{14}H^{12}O^8$.

Le propylglycol diacétique est un liquide neutre, incolore et doué d'une légère odeur acétique, qui se manifeste surtout à chaud. Sa densité à 0° est de 1,109. Il bout à 186°, sous la pression de $0^m,758$.

Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool : il se dissout dans environ 10 fois son volume d'eau. La solution est neutre au goût et légèrement acide au papier.

Les alcalis décomposent le propylglycol diacétique avec la plus grande facilité. L'hydrate de potasse qu'on y projette à la température ordinaire, le dédouble instantanément, et avec un vif dégagement de chaleur, en acétate et en propylglycol. L'eau de baryte le décompose de la même manière.

Le propylglycol diacétique a pour composition $C^{14}H^{12}O^8$.

(M. Ad. Wurtz.)

BUTYLGLYCOL. $C^8H^{10}O^4$.

Propriétés. — Le butylglycol est un liquide incolore, épais, sans odeur, doué d'une saveur à la fois douce et aromatique. Sa densité à 0° est de 1,048. Il bout de 183° à 184°. Sa densité de vapeur a été trouvée de 3,188.

La composition du butylglycol est représentée par la formule $C^8H^{10}O^4$.

Le butylglycol se dissout en toutes proportions dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Sa solubilité dans l'éther le distingue du glycol, et même du propylglycol, qui n'y est que peu soluble.

L'acide azotique, même étendu, attaque le butylglycol avec force. Le liquide, évaporé à une douce chaleur, renferme de l'acide oxalique : il n'a pas été possible d'y trouver de l'acide succinique.

Si l'on superpose, dans une éprouvette étroite, des couches d'acide azotique faible et de butylglycol étendu, le mélange et la réaction s'opèrent lentement. Le liquide acide est évaporé, repris par l'eau et neutralisé par la craie. Il se forme un précipité que l'on recueille. La liqueur filtrée est évaporée et le résidu est repris par l'alcool. La solution alcoolique est précipitée par l'acide oxalique et filtrée. L'alcool ayant été chassé par l'évaporation, le résidu est traité par l'eau et la solution aqueuse est neutralisée à chaud par l'hydrocarbonate de zinc. Par une évaporation ménagée, il se dépose des cristaux d'un sel qui paraît être du butyllactate de zinc.

Le butylglycol est décomposé par la potasse et par la soude caustique avec dégagement d'hydrogène. Cette décomposition s'accomplit plus difficilement que celle du glycol par les mêmes agents.

Préparation. — Le butylglycol est obtenu de la manière suivante :

Le bromure de butylène est mélangé avec de l'acétate d'argent et une certaine quantité d'acide acétique cristallisable : le mélange est échauffé au bain-marie jusqu'à ce que tout l'argent soit transformé en bromure ; la masse est épuisée par l'éther après le refroidissement, et la solution éthérée est soumise à la distillation fractionnée. On recueille une certaine quantité d'un produit bouillant entre 140° et 210°.

Ce produit est traité dans un ballon par de l'hydrate de potasse récemment fondu et pulvérisé. Une vive réaction se manifeste à chaque addition de potasse qui est introduite lentement et par petites portions. Le ballon, muni d'un tube recourbé à angle aigu, est plongé ensuite dans un bain d'huile qui est chauffé graduellement jusqu'à 250°. Un liquide légèrement coloré en jaune passe dans le récipient. Il renferme du butylglycol et un excès de butylglycol diacétique, la quantité de potasse employée étant insuffisante pour opérer la décomposition complète de la combinaison acétique. On ajoute à ce liquide, par petites portions, de l'hydrate de potasse en poudre et l'on chauffe après chaque addition. On continue jusqu'à ce qu'un excès de potasse se manifeste par une réaction franchement alcaline, et l'on soumet ensuite le produit à une nouvelle distillation au bain d'huile. Le liquide distillé ayant été rectifié, le point d'ébullition s'est élevé rapidement à 180°. On recueille à part ce qui passe au-dessus de cette température et qui consiste en butylglycol pur.

En ce qui concerne la préparation du butylglycol, le traitement de la

combinaison acétique par la potasse est préférable au traitement par l'eau de baryte. Les vapeurs du butylglycol paraissent posséder à 100° une tension plus considérable que les vapeurs de glycol, et se dissipent en grande partie avec la vapeur d'eau pendant l'évaporation.

BUTYLGLYCOL DIACÉTIQUE. $C^{16}H^{14}O^8$.

Le butylglycol diacétique prend naissance par l'action du bromure de butylène sur l'acétate d'argent; on le purifie par la distillation fractionnée en opérant sur le liquide acide et volatil au-dessus de 140°, que l'on obtient dans la réaction dont il s'agit. On recueille à part ce qui passe au-dessus de 190°. Il est bon de le rectifier sur de l'acétate d'argent sec et de le distiller de nouveau après cette rectification. On obtient ainsi un liquide oléagineux, incolore, sans odeur à froid, doué d'une légère odeur acétique à chaud. Ce liquide se dissout dans l'alcool et dans l'éther; il est insoluble dans l'eau. Les alcalis le dédoublent avec la plus grande facilité en butylglycol et en acide acétique. Il bout vers 200°. Sa composition est représentée par la formule $C^{16}H^{14}O^8$.

(M. Ad. Wurtz.)

AMYLGLYCOL. $C^{10}H^{12}O^4$.

Propriétés. — L'amylglycol est un liquide incolore, très-sirupeux, doué d'une saveur amère avec un arrière-goût aromatique. Lorsqu'on le refroidit à l'aide d'un mélange d'acide carbonique et d'éther, il se prend en une masse solide, dure et transparente. Il ne possède pas de pouvoir rotatoire. Sa densité à 0° est de 0,987. Il bout à 177° et distille sans altération. Sa composition est exprimée par la formule $C^{10}H^{12}O^4$.

L'amylglycol est soluble en toutes proportions dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther. Lorsqu'il n'a pas été préparé avec soin, il ne se dissout pas entièrement dans l'eau, mais laisse quelques gouttes oléagineuses. Cette impureté élève le point d'ébullition du produit.

L'amylglycol, étendu d'eau, s'acidifie à l'air en présence du noir de platine. Cette oxydation s'opère lentement : elle donne une très-petite quantité d'un acide fixe qui paraît être l'acide butyllactique, et comme produit principal, de l'acide carbonique.

Préparation. — L'amylglycol est préparé au moyen du bromure d'amylène. Ce bromure est obtenu en introduisant dans un ballon à long col de l'amylène bien rectifié : on entoure le ballon d'un mélange réfrigérant et l'on y verse du brôme par petites portions. La combinaison s'opère avec une grande énergie. Chaque addition de brôme détermine une sorte de bruissement. A la fin, la réaction se modère et le liquide se décolore moins rapidement, lorsqu'on ajoute une nouvelle quantité de brôme. L'opération est terminée lorsque la coloration persiste. Cet

effet se manifeste généralement avant qu'on ait ajouté une quantité de brôme représentée par 2 équivalents pour 1 d'amylène. Le liquide bromé est rectifié. La plus grande partie passe entre 170° et 180° ; à cette haute température et au-dessus, il se dégage constamment des vapeurs d'acide bromhydrique provenant de la décomposition d'une portion du bromure qui reste. Il vaut donc mieux, lorsqu'il s'agit de la préparation de l'amylglycol, soumettre le liquide bromé à une distillation partielle jusqu'à ce que le thermomètre marque 160°, et faire réagir le résidu, sans autre purification, sur l'acétate d'argent, en présence de l'acide acétique cristallisable. Cette réaction s'accomplit très-facilement à la température ordinaire et en donnant lieu à un grand dégagement de chaleur. Le liquide renfermant l'amylglycol acétique et bouillant au-dessus de 150°, doit être décomposé avec précaution et lentement par l'hydrate de potasse sec. Le traitement par une solution concentrée de baryte ne donnerait que de mauvais résultats.

OXYDE D'AMYLÈNE.

L'oxyde d'amylène s'obtient en traitant par une solution aqueuse de potasse la liqueur résultant de l'action de l'acide chlorhydrique sur l'amylglycol.

L'action est très-vive : après avoir neutralisé l'acide chlorhydrique libre par les premières quantités de potasse, on remarque, en ajoutant encore de la potasse, la production d'un liquide volatil, qui, soumis à la distillation fractionnée, passe pour la plus grande partie à 95° environ, et se compose surtout d'oxyde d'amylène.

La densité de l'oxyde d'amylène a été trouvée de 0,8244 à la température de 0°. Il brûle facilement et avec une flamme jaune; l'odeur en est agréable, éthérée; la saveur en est âpre. Il ne se dissout pas dans l'eau. Chauffé pendant plusieurs jours sous l'eau, dans un tube scellé, il ne paraît pas se transformer de nouveau en amylglycol.

Il est soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans un mélange d'alcool et d'éther. Les acides se mélangent avec l'oxyde d'amylène.

Lorsqu'on chauffe l'oxyde d'amylène avec de l'eau dans un tube scellé, ces deux substances ne se combinent ni à la chaleur du bain-marie, ni à 160° ou 170°. Cette manière de se comporter de l'oxyde d'amylène, différente de celle de l'oxyde d'éthylène, s'explique par ce fait que l'oxyde d'éthylène est miscible à l'eau en toutes proportions, tandis que l'oxyde d'amylène ne l'est pas.

Le glycol amylique, chauffé avec l'oxyde d'amylène pendant deux mois dans un tube scellé à la chaleur du bain-marie, se décompose en oxyde d'amylène et en eau, d'après l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^{10}H^{10} \\ H^2 \end{matrix}\right\} O^4 + C^{10}H^{10}O^2 = 2(C^{10}H^{10}O^2) + 2HO.$$

En même temps, il se produit des traces d'un corps oléagineux, bouillant au-dessus de 200°, et d'un corps solide. Ces substances sont probablement les *glycols diamylénique* et *triamylénique*.

Le glycol amylique seul peut être chauffé pendant deux mois à une température voisine de 200°, sans subir aucune décomposition.

(M. A. Bauer.)

OXYDATION DE L'AMYLGLYCOL PAR L'ACIDE AZOTIQUE.

Lorsqu'on chauffe doucement l'amylglycol avec de l'acide azotique monohydraté étendu d'eau, une réaction très-vive se manifeste. Le liquide est évaporé dans le vide au-dessus d'une capsule contenant de la chaux : on reprend le résidu par l'eau et l'on neutralise par la baryte. La solution du sel de baryte est évaporée. Ce sel ne cristallise pas; il est soluble dans l'eau en toutes proportions; il se dissout assez facilement dans l'alcool faible; l'alcool absolu ne le dissout pas; l'éther le précipite de sa dissolution alcoolique.

Ce sel, desséché à 120°, peut être considéré comme le sel de baryte d'un acide particulier, $C^8H^8O^6$, qui a reçu le nom d'*acide butyllactique*.

Le sel de chaux, préparé avec l'acide séparé du sel de baryte, est très-soluble dans l'eau, soluble dans l'alcool absolu, insoluble dans l'éther. La solution aqueuse, abandonnée à l'évaporation spontanée, laisse déposer ce sel en mamelons. La composition du butyllactate de chaux desséché à 120° peut être représentée par la formule $C^8H^7O^5$,CaO.

Lorsqu'on sature à chaud par l'hydrocarbonate de zinc l'acide séparé du sel de baryte, qu'on filtre la dissolution et qu'on l'évapore modérément, cette dissolution laisse déposer des paillettes brillantes de butyllactate de zinc. Ce sel se dissout dans 60 fois son poids d'eau à 15°. Il est à peu près insoluble dans l'alcool; il est inaltérable à l'air. Il perd, à 100°, 11,9 pour 100 d'eau de cristallisation, et présente alors une composition qui peut être représentée par la formule $C^8H^7O^5$,ZnO.

AMYLGLYCOL DIACÉTIQUE. $C^{18}H^{16}O^8$.

L'amylglycol diacétique est un liquide incolore, neutre, insoluble dans l'eau, bouillant au-dessus de 200°, et qui se décompose facilement, au contact des alcalis, en acétate et en amylglycol. (M. Ad. Wurtz.)

BENZOGLYCOL.

Le benzoglycol, ou alcool benzolique, n'a pas pu être obtenu jusqu'ici à l'état isolé : il se décompose en effet avec la plus grande facilité en essence d'amandes amères et en eau.

ÉTHER ÉTHYLBENZOLIQUE.

L'éther éthylbenzolique s'obtient en faisant bouillir pendant quelque temps le chlorobenzol avec une solution alcoolique d'éthylate de soude.

L'éther éthylbenzolique peut facilement être séparé en chassant l'alcool par la distillation et en ajoutant de l'eau au résidu : l'huile qui se sépare, est ensuite rectifiée.

L'éther éthylbenzolique est un liquide incolore, doué d'une odeur de géranium très-agréable. Il est plus dense que l'eau, dans laquelle il ne se dissout point. Il bout à 222°. (M. WICKE.)

ÉTHER MÉTHYLBENZOLIQUE.

L'éther méthylbenzolique se produit en traitant le chlorobenzol par une solution de méthylate de soude dans l'esprit de bois.

L'éther méthylbenzolique est un liquide incolore, doué d'une odeur agréable, insoluble dans l'eau et bouillant à 202°. (M. WICKE.)

ÉTHER CHLORHYDROBENZOLIQUE. — CHLOROBENZOL. $C^{12}H^6Cl^2$.

L'éther chlorhydrobenzolique, ou chlorobenzol, qui se produit par l'action du perchlorure de phosphore sur l'essence d'amandes amères, est limpide, incolore; son odeur, assez faible à froid, devient forte et pénétrante dès qu'on l'échauffe un peu; sa vapeur est très-irritante; il bout à 266°. Sa densité est de 1,245 à la température de 16° : il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Une dissolution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium l'attaque vivement en donnant naissance à du chlorure de potassium et à un produit blanc nacré, le *sulfobenzol*, ou *éther sulfhydrobenzolique* $C^{14}H^6S^2$.

Chauffé avec de l'ammoniaque à 100°, le chlorobenzol se convertit en essence d'amandes amères. La potasse alcoolique le transforme également en essences d'amandes amère. (M. A. CAHOURS.)

L'éther chlorhydrobenzolique réagit sur l'acétate d'argent : il se forme par double décomposition du *diacétate benzolique* ou *benzoglycol diacétique*. Le *benzoglycol divalérique* et le *benzoglycol dibenzoïque* peuvent être obtenus par le même procédé. (MM. LIMPRICHT et WICKE.)

BENZOGLYCOL DIACÉTIQUE. — DIACÉTATE BENZOLIQUE.

Le benzoglycol diacétique peut être obtenu facilement en faisant réagir 1 équivalent de chlorobenzol sur 2 équivalents d'acétate d'argent. Quelquefois la réaction s'accomplit d'elle-même au bout de quelque temps; elle se manifeste sur-le-champ lorsqu'on chauffe légèrement. Après le refroidissement, on épuise avec de l'éther, on distille, on agite le résidu

oléagineux avec une solution de soude, et on le dissout de nouveau dans l'éther.

La solution éthérée, abandonnée à l'évaporation spontanée au-dessus d'un verre renfermant de l'acide sulfurique, laisse déposer une masse cristalline de benzoglycol diacétique. (M. Limpricht.)

CUMOGLYCOL.

Le cumoglycol n'a pas encore été isolé, et c'est à peine si l'on connaît quelques composés qui viennent s'y rattacher.

Lorsqu'on mélange le chlorocuminol avec un excès d'acétate d'argent sec, il se produit immédiatement une réaction qui est accompagnée d'un vif dégagement de chaleur : l'éther enlève au produit du *cumoglycol diacétique* $\left.\begin{matrix}C^{20}H^{12}\\(C^4H^3O^2)^2\end{matrix}\right\}O^4$, qui reste sous la forme d'une masse sirupeuse après l'évaporation de la dissolution éthérée, et qui, après avoir été lavé avec une dissolution de soude et dissous de nouveau dans l'éther, peut être obtenu, en partie sous la forme d'une huile épaisse, en partie sous la forme de cristaux très-fusibles ; il ne peut du reste pas être obtenu à l'état d'entière pureté.

Le *cumoglycol diéthylique* peut être obtenu en faisant réagir l'alcool sodé sur le chlorocuminol : il se décompose par la distillation en cuminol et en oxyde d'éthyle. (MM. Sieveking, Tuttscheff.)

En mélangeant 7 parties de chlorocuminol avec 16 parties de benzoate d'argent, il se fait une réaction sans élévation de température : le produit, traité par l'éther, lui abandonne une substance huileuse qui devient cristalline, et qui, exprimée entre des feuilles de papier buvard, traitée par l'ammoniaque étendue et soumise à une nouvelle cristallisation, constitue le *cumoglycol dibenzoïque*.

Ce composé cristallise en belles aiguilles incolores, fond à 88° en un liquide qui se prend en une masse cristalline par le refroidissement : il ne peut pas se volatiliser sans être décomposé ; il est soluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone et le chloroforme ; par la distillation avec la potasse caustique, il donne du cuminol et du benzoate de potasse.

(M. Tuttscheff.)

ALCOOLS TRIATOMIQUES.

GLYCÉRINE.

HISTORIQUE. — La glycérine, découverte en 1779 par Scheele, dans les produits de l'action de l'oxyde de plomb sur les huiles, fut regardée d'abord par ce chimiste comme une matière gommeuse, particulière à certaines huiles, et pour ainsi dire accidentelle, et désignée sous le nom de *principe doux des huiles*.

« La portion grossière du parenchyme qui a été entraînée avec les pre-
» mières portions d'huile exprimées, se sépare et se précipite la première,
» ensuite la fécule verte et colorée, puis la fécule améliorée; enfin le
» mucilage gommeux se dépose le dernier, et souvent même il en reste
» une portion en véritable dissolution ou combinaison avec le suc huileux:
» c'est cette portion qui forme ce que Scheele a nommé le principe doux
» des huiles....

» C'est elle qui forme dans l'huile, quand on la brûle, les flocons épais
» qui la troublent et qui diminuent plus ou moins sa combustibilité. »

La nature et le rôle des acides gras n'étaient pas moins méconnus. A la vérité, Berthollet avait attribué la formation des savons à l'affinité de l'huile pour l'alcali : il avait regardé « les savons comme des composés
» dans lesquels des bases salifiables étaient neutralisées par des matières
» grasses, dont l'action était analogue à celle des acides. » Mais Fourcroy, à la suite de ses recherches sur le gras de cadavre, avait substitué à ces idées rationnelles une théorie nouvelle. Il attribuait la formation des savons et des emplâtres à l'oxydation de l'huile sous l'influence de l'air et des alcalis ou des oxydes métalliques. Les beurres végétaux, les cires, la matière concrète du gras de cadavre, celle que produit le savon décomposé par un acide, le blanc de baleine, la cholestérine, sont confondus par lui sous le nom générique d'adipocire, et regardés comme des espèces «d'oxydes d'huiles fixes»; ils doivent leur naissance à une fixation d'oxygène dans ces huiles.

En 1815, au moment même des découvertes de M. Chevreul, M. Braconnot rejette les idées de Fourcroy, mais il ignore le rôle de la glycérine et se borne à dire vaguement : «Lorsqu'on fait agir un acide ou un
» alcali sur le suif, les trois principes qui le constituent, savoir, l'hydro-
» gène, l'oxygène et le carbone, qui étaient dans un état d'équilibre, se
» séparent et se combinent dans un autre ordre pour donner naissance
» à de l'adipocire et à une huile très-fusible soluble dans l'alcool. »

Avant les travaux si remarquables de M. Chevreul sur les corps gras, ces substances étaient donc à peine connues, et les notions actuelles sur

la constitution des graisses, sur la nature et le rôle respectif de la glycérine et des acides gras, sont dues entièrement à cet éminent chimiste.

C'est vers l'année 1813 que M. Chevreul publia, sur les corps gras neutres et les produits qui se forment dans la saponification, une série de travaux qui jetèrent le plus grand jour sur cette question. Il démontra que les matières grasses connues sous le nom d'*huiles*, *beurres*, *graisses*, *suifs*, étaient formées, à part un très-petit nombre d'exceptions, par un mélange de principes immédiats qu'il décrivit sous les noms de *stéarine*, de *margarine*, d'*oléine*, de *butyrine*, de *caprine*, de *caproïne* et de *phocénine*; que ces principes immédiats se dédoublaient, sous l'influence des alcalis, en principe doux des huiles ou *glycérine*, et en acides gras particuliers : qu'ainsi la *stéarine* produisait de la glycérine et de l'*acide stéarique*, l'*oléine* de la glycérine et de l'*acide oléique*, etc.; et il fit remarquer que si, dans la saponification, il se formait des mélanges d'acides différents, c'est que les corps neutres soumis à l'action des bases étaient eux-mêmes des mélanges de margarine, d'oléine, de butyrine, etc.

Dès l'origine de ses travaux, M. Chevreul avait assimilé les huiles et les graisses aux éthers; il avait constaté que la saponification pouvait avoir lieu dans le vide, sans dégagement comme sans absorption de gaz, et qu'elle consistait uniquement dans la fixation des éléments de l'eau sur la matière grasse qui se dédoublait alors en glycérine et en acide gras.

Il ne se borna pas à faire connaître les phénomènes généraux de la saponification; il décrivit aussi avec le plus grand soin les propriétés de la plupart des corps gras neutres ou acides. Les recherches qui ont été entreprises dans ces derniers temps sur les corps gras n'ont fait que confirmer l'exactitude des beaux travaux de M. Chevreul.

On est parvenu, en effet, non-seulement à reproduire la plupart des corps gras neutres comme la stéarine, l'oléine, la margarine, la butyrine, etc., en unissant directement la glycérine aux divers acides gras, mais encore à préparer un grand nombre de corps gras nouveaux, en combinant la glycérine avec différents acides minéraux et organiques.

Les graisses des animaux, les huiles fixes des végétaux, sont formées par le mélange d'un certain nombre de principes neutres et définis, parmi lesquels la stéarine, la margarine et l'oléine occupent le premier rang. Associés en proportions variables, ces principes constituent, d'une part, l'huile d'olive, l'huile d'amandes douces, etc.; de l'autre, ils forment la graisse de l'homme, le suif de bœuf et de mouton, l'axonge, la graisse d'oie, etc., c'est-à-dire la plupart des huiles et des graisses. Unis à certains composés odorants de nature analogue, la butyrine, la phocénine, etc., ils forment la partie grasse du lait, c'est-à-dire le beurre, et diverses huiles de poissons.

Les principes définis qui viennent d'être énoncés jouissent d'une propriété commune et caractéristique. Sous des influences très-diverses, ils se résolvent en deux composés distincts : un acide gras d'une part, de

la glycérine de l'autre. A chaque principe neutre correspond un acide gras particulier.

Certains des acides gras, mis en liberté, constituent la bougie. Unis aux alcalis, ils forment le savon.

Quant à la glycérine, elle présente l'aspect d'une matière liquide, sucrée, semblable à un sirop.

La constitution des corps gras semblait donc pouvoir être expliquée en partant de deux hypothèses : ou bien la stéarine, l'oléine, la butyrine « sont formées d'oxygène, de carbone et d'hydrogène, dans des pro» portions telles qu'une portion de leurs éléments représente un acide » gras fixe ou volatil, tandis que l'autre portion, plus de l'eau, représente » la glycérine »; ou bien la stéarine, l'oléine, etc., « sont des espèces de » sels formés d'un acide gras anhydre, fixe ou volatil, et de glycérine » anhydre », constitution analogue à celle des éthers.

Le dernier point de vue a été développé et vérifié de plus en plus. D'une part, MM. Dumas et Péligot ont confirmé les analogies de l'éthal et de l'alcool, analogies signalées par M. Chevreul. Ils ont formé avec ce corps des combinaisons entièrement semblables aux éthers. D'autre part, M. Pelouze a produit avec la glycérine les acides sulfoglycérique et phosphoglycérique, semblables aux acides viniques. Il a obtenu artificiellement, avec M. Gélis, la butyrine. Plus tard, Berzelius a préparé les tartroglycérates.

Ces derniers résultats ont été généralisés par M. Berthelot, qui a combiné la glycérine tant avec les acides gras proprement dits qu'avec d'autres acides, soit organiques, soit inorganiques. Les corps ainsi produits sont neutres et incapables de s'unir immédiatement aux alcalis. Quelques-uns de ces composés reproduisent les corps gras naturels. Ils appartiennent à plusieurs séries de combinaisons différentes, dont tous les termes peuvent se représenter par l'acide, plus la glycérine, moins de l'eau. Produits par synthèse directe, ils se résolvent en acide et en glycérine sous les influences les plus variées.

M. Berthelot, s'appuyant d'une part sur les expériences de MM. Chevreul, Pelouze, etc., et de l'autre sur les siennes propres, a montré, ainsi que nous l'avons fait ressortir (p. 311), en traitant des généralités sur les alcools polyatomiques, que la glycérine remplissait réellement les fonctions d'un alcool, et pouvait être considérée comme étant un alcool triatomique. Les détails que nous avons donnés précédemment sur ce sujet nous dispensent d'y revenir ici. L'étude des différentes combinaisons de la glycérine, rendra du reste plus claire l'exactitude de l'hypothèse que nous venons d'émettre (1).

PROPRIÉTÉS. — La glycérine, concentrée dans le vide à la température de 100°, a pour formule $C^3H^4O^3$ ou $C^6H^8O^6$. Elle est liquide, inodore,

(1) Ces généralités sont empruntées en grande partie à l'ouvrage de M. Berthelot.

incolore, d'une densité égale à 2,28, d'une saveur très-sucrée, sans arrière-goût désagréable. L'eau et l'alcool la dissolvent en toutes proportions; elle est presque insoluble dans l'éther. Elle présente la propriété de dissoudre la plupart des corps que l'eau elle-même peut dissoudre. L'acide azotique, même étendu de plusieurs fois son poids d'eau, l'attaque avec énergie en produisant un acide déliquescent qu'une oxydation subséquente convertit en acides oxalique et carbonique.

La glycérine donne naissance à de l'acide formique, lorsqu'on la traite à chaud par un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique étendu ou d'acide chlorhydrique concentré.

La solution aqueuse de glycérine, abandonnée pendant plusieurs mois à elle-même, en présence des ferments, à une température de 25° à 30°, subit une décomposition pendant laquelle il se forme de l'acide acétique et de l'acide métacétonique. (M. Redtenbacher.)

Sous l'influence du noir de platine, la glycérine absorbe l'oxygène de l'air et se convertit en un acide particulier. (M. Dœbueiner.)

La baryte, la strontiane et la chaux forment avec la glycérine des combinaisons solubles dans l'eau, dans lesquelles l'acide carbonique n'indique plus la présence de ces bases. (M. Chevreul.)

L'oxyde de plomb se dissout en petite quantité dans la glycérine.

La potasse caustique transforme à chaud la glycérine en un mélange d'acétate et de formiate de potasse. (MM. Dumas et Stas.)

Lorsqu'on verse de la glycérine dans une dissolution de chlorure d'or, il se produit aussitôt un précipité d'un beau rouge pourpre foncé.

En faisant réagir à 100°, pendant vingt-quatre heures, de l'éther bromhydrique et de la potasse en excès sur la glycérine, on obtient une substance nouvelle, la *diéthyline* ou *diéthylglycérine*, $C^{16}H^{14}O^{6}$.

(M. Berthelot.)

La glycérine dissout une proportion considérable de brôme : le mélange s'échauffe beaucoup et contient une grande quantité d'acide bromhydrique; l'eau en sépare un liquide d'une odeur éthérée peu agréable, peu soluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et l'éther. Ce liquide huileux est lui-même altéré par le brôme, sous l'influence de la chaleur ou de la radiation solaire. Les composés bromés ainsi obtenus ont quelque analogie avec le chloral et le chloroforme, mais leurs propriétés et leur composition réclament une nouvelle étude.

L'iode colore la glycérine en jaune orangé, mais ne paraît lui faire subir aucune altération bien sensible. Le chlore l'attaque plus facilement et produit une série de composés chlorés.

Préparation. — La glycérine accompagne toujours les produits de la saponification des huiles et des corps gras neutres : le blanc de baleine seul fait exception, et donne, sous l'influence des alcalis hydratés, au lieu de glycérine, de l'éthal.

On obtient la glycérine en soumettant presque tous les corps gras

neutres à l'action prolongée de l'oxyde de plomb et de l'eau; mais on emploie ordinairement dans cette préparation l'huile d'olive et l'axonge. Le mélange doit être maintenu en ébullition, et l'eau, à mesure qu'elle s'évapore, est remplacée par une nouvelle quantité d'eau chaude. Le sel de plomb (emplâtre simple), étant insoluble et très-dur, se sépare facilement de l'eau; celle-ci tient en dissolution de la glycérine mêlée à une petite quantité d'oxyde de plomb qu'on précipite en faisant passer dans la liqueur un courant d'acide sulfhydrique. La dissolution est concentrée d'abord à feu nu, et en dernier lieu, au bain-marie, dans une étuve ou dans le vide.

On peut du reste facilement se procurer de grandes quantités de glycérine. En effet, la saponification du suif par la chaux donne lieu à un savon calcaire et à des eaux très-riches en glycérine, qui sont actuellement jetées et perdues dans toutes les fabriques de bougies stéariques: Ces eaux, traitées par un courant d'acide carbonique, donnent, par une évaporation convenable, de la glycérine presque pure.

M. Rochleder a fait connaître un nouveau procédé de préparation de la glycérine qui ne donne peut-être pas cette substance avec autant de facilité que les procédés de saponification précédents, mais qui est curieux au point de vue théorique, et semble démontrer jusqu'à un certain point la préexistence de la glycérine anhydre et des acides gras dans les corps gras neutres. Ce procédé consiste à dissoudre l'huile de ricin dans l'alcool, et à faire passer dans la dissolution un courant de gaz acide chlorhydrique sec; le mélange, traité par l'eau et séparé de la matière grasse qui le surnage, est évaporé en consistance sirupeuse et mis en contact avec l'éther; la partie insoluble dans ce liquide, après avoir été desséchée dans le vide, présente toutes les propriétés de la glycérine.

En opérant la saponification des corps gras par la vapeur surchauffée, d'après le nouveau procédé de M. Wilson, on peut obtenir de la glycérine qui distille sans altération, et qui peut être livrée au commerce à très-bon prix.

La glycérine peut être reproduite artificiellement en faisant réagir la potasse ou l'oxyde d'argent sur le tribromure d'allyle $C^6H^5Br^3$.

En effet, on a :

$$\underbrace{C^6H^5Br^3}_{\text{Tribromure d'allyle.}} + 3KO,HO = 3KBr + \underbrace{C^6H^8O^6}_{\text{Glycérine.}}$$

Usages. — La glycérine peut, ainsi que M. Cap l'a indiqué le premier, entrer dans la confection d'un grand nombre de médicaments, parce qu'elle jouit de la propriété de dissoudre beaucoup de matières médicales. Ces préparations, désignées sous le nom générique de *glycérolés*, sont fréquemment employés aujourd'hui en médecine.

La glycérine est en outre d'un excellent usage dans les recherches microscopiques, parce que, conservant fraîches les préparations d'origine

organique, elle permet de les observer pendant plusieurs jours sans qu'on soit obligé de les renouveler.

De plus, la glycérine commence à être employée avec avantage dans l'industrie : nous citerons comme exemple l'encollage à base de glycérine de M. Mandet (de Tarare), qui, permettant aux tisserands de travailler dans les appartements élevés, les affranchit de la nécessité où ils étaient de travailler dans des caves humides, lorsqu'ils employaient l'encollage ordinaire.

GLYCÉRINE ANHYDRE. $C^6H^7O^5$.

La glycérine anhydre paraît se former lorsqu'on distille la glycérine. En effet, durant cette opération, la glycérine qui se volatilise, est mêlée d'une proportion d'eau très-notable, bien que l'on opère sur un produit parfaitement desséché à l'avance. L'eau ne peut provenir ici que d'une déshydratation partielle de la glycérine restée dans la cornue. Cette circonstance explique d'ailleurs la difficulté que l'on rencontre lorsqu'on cherche à distiller entièrement la glycérine à une température fixe, en opérant sous la pression atmosphérique. (M. BERTHELOT.)

ACTION DE LA CHALEUR SUR LA GLYCÉRINE.

ACROLÉINE. $C^6H^4O^2$. — ACIDE ACROLÉIQUE. $C^6H^3O^3$,HO.

La glycérine, soumise à l'action de la chaleur, distille en éprouvant toutefois une décomposition partielle. La partie qui se détruit, donne naissance à une petite quantité d'acroléine, à des huiles empyreumatiques, à des gaz inflammables, et laisse dans le vase distillatoire un résidu de charbon.

L'acroléine qui caractérise la distillation des corps gras à base de glycérine, peut être préparée de la manière suivante. On distille dans un courant d'acide carbonique un mélange d'acide phosphorique anhydre et de glycérine concentrée. Le produit de la distillation est liquide et composé de trois couches distinctes : la plus dense consiste en une huile épaisse, celle du milieu est aqueuse, et la couche supérieure contient l'acroléine. On distille l'acroléine impure une première fois sur de l'oxyde de plomb, et une seconde fois sur du chlorure de calcium.

L'acroléine est liquide, huileuse, très-volatile, limpide, soluble dans l'eau, mais beaucoup moins soluble dans ce liquide que dans l'éther et l'alcool. Elle irrite vivement les yeux et le nez. Elle bout à 52°; la densité de sa vapeur est égale à 1,89. Sa composition ne diffère de celle de la glycérine que par les éléments de 4 équivalents d'eau :

$$\underbrace{C^6H^7O^5,HO}_{\text{Glycérine.}} = \underbrace{C^6H^4O^2}_{\text{Acroléine.}} + 4HO.$$

L'acroléine anhydre se solidifie lentement au contact de l'air et se transforme en un nouvel acide, l'*acide acroléique* ou *acrylique* :

$$\underbrace{C^6H^4O^2}_{\text{Acroléine.}} + O^2 = \underbrace{C^6H^3O^3,HO}_{\text{Acide acrylique.}}.$$

L'oxyde d'argent est réduit, même à froid, par l'acroléine, qui se convertit aussitôt en acide acrylique. Cet acide s'unit en même temps à l'oxyde d'argent, dont on peut le séparer par l'hydrogène sulfuré.

L'acide acrylique est liquide, incolore, volatil, d'une saveur franchement acide, d'une odeur de viande marinée. Il forme avec les bases des sels qui sont tous très-solubles. Il réduit l'oxyde d'argent en produisant, comme l'acide formique, de l'eau et de l'acide carbonique.

L'*éther acrylique* bout à 65° ; il possède une odeur de raifort.

Le chlore et le brôme réagissent sur l'acroléine, et donnent naissance à des composés chlorés et bromés peu connus.

Les alcalis résinifient l'acroléine.

L'acroléine, abandonnée dans un flacon mal bouché, se transforme en une substance résineuse blanche, qui est fusible à 100°, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther ; la dissolution alcoolique de ce corps est acide : elle précipite les sels de plomb et de cuivre.

(M. Redtenbacher.)

L'acroléine, conservée dans l'eau, se change au bout de quelque temps en acides acétique, formique et acrylique, dont la formation est accompagnée de celle d'une substance qu'on a nommée *disacryle*, $C^{19}H^8O^4$.

La disacryle est blanche, pulvérulente, insipide, inodore, insoluble dans l'eau, l'éther, l'alcool, le sulfure de carbone, les essences, les huiles grasses, les acides et les alcalis. La potasse en fusion s'unit à la disacryle, et les acides l'en séparent sans qu'elle subisse aucune altération.

ACTION DE L'IODURE DE PHOSPHORE SUR LA GLYCÉRINE.

L'iodure de phosphore PI^3 exerce sur la glycérine une action réductrice, et, sans changer le carbone renfermé dans l'équivalent de cette substance, il s'empare d'une partie de son oxygène et détermine la séparation du reste de l'oxygène à l'état d'eau. La glycérine $C^6H^8O^6$ produit ainsi le propylène C^6H^6 et ses composés. La réaction de l'iodure de phosphore sur la glycérine est très-vive. Le propylène se dégage à l'état de gaz : il distille deux liquides, qui sont de l'eau et du propylène iodé, C^6H^5I. La cornue contenant le mélange fournit un résidu formé de glycérine non décomposée, d'iode, d'une substance iodurée très-peu abondante, d'acides oxygénés du phosphore et d'une trace de phosphore rouge.

La réaction principale qu'exerce l'iodure de phosphore sur la glycérine paraît devoir se représenter par l'équation suivante :

$$PI^2 + 2C^6H^8O^6 = C^6H^5I + 4HO + I + (C^6H^8O^6 + PO - HO^9).$$

(MM. Berthelot et de Luca.)

ACTION DES CHLORURES DE PHOSPHORE SUR LA GLYCÉRINE.

L'action des chlorures de phosphore sur la glycérine est analogue à celle de l'acide chlorhydrique ; les principaux corps auxquels elle donne naissance sont la dichlorhydrine $C^6H^6Cl^2O^2$, la monochlorhydrine $C^6H^7ClO^4$ et l'épichlorhydrine $C^6H^5ClO^2$.

ACTION DES BROMURES DE PHOSPHORE SUR LA GLYCÉRINE.

Les deux bromures de phosphore agissent de la même manière sur la glycérine : ils donnent naissance à plusieurs bromhydrines toutes comprises dans la formule générale :

$$nC^6H^8O^6 + mHBr - pH^2O^2.$$

Voici la liste des combinaisons qui ont été isolées parmi les produits de cette réaction :

Monobromhydrine	$C^6H^7BrO^4 = C^6H^8O^6 + HBr - 2HO.$
Épibromhydrine	$C^6H^5BrO^2 = C^6H^8O^6 + HBr - 4HO.$
Dibromhydrine	$C^6H^6Br^2O^2 = C^6H^8O^6 + 2HBr - 4HO.$
Hémibromhydrine	$C^{12}H^9BrO^4 = 2C^6H^8O^6 + HBr - 8HO$?
Bromhydrine hexaglycérique.	$C^{36}H^{27}BrO^{14} = 6C^6H^8O^6 + HBr - 22HO.$
Divers liquides volatils dans le vide à 200° et au-dessus, qui paraissent être des bromhydrines.	
Un composé bromuré volatil entre 65° et 67°.	
Acroléine	$C^6H^4O^2.$
Une amide phosphorée. ...	$C^{12}H^9Br^2P = 2C^6H^5BrO^2 + PH^3 - 4HO.$
Tribromhydrine	$C^6H^5Br^3 = C^6H^8O^6 + 3HBr - 6HO.$
Un corps amidé	$C^{12}H^{12}BrAzO^4 = 2C^6H^6Br^2O^2 + AzH^3 - 3HBr.$
Glycérammine	$C^6H^9AzO^4 = C^6H^8O^6 + AzH^3 - 2HO.$

(MM. Berthelot et de Luca.)

COMBINAISON DE LA GLYCÉRINE AVEC L'ALCOOL.

ÉTHYLGLYCÉRINE.

L'éthylglycérine s'obtient de la manière suivante :

En versant peu à peu de l'éther chlorhydrique dans de l'éthylate de soude, une réaction très-vive se manifeste et le chlore s'élimine sous forme de chlorure de sodium. Lorsque l'excès d'alcool a été chassé en chauffant au bain d'huile à 200°, on ajoute de l'eau, puis du carbonate

de potasse, et l'on agite avec de l'éther qui enlève l'éthylglycérine à l'eau dans laquelle elle était dissoute.

L'éthylglycérine est un liquide oléagineux, soluble dans l'eau. Il est inflammable. Sa formation se représente par l'équation suivante :

$$C^4H^5NaO^2 + C^6H^7ClO^4 = \underbrace{C^6H^7(C^4H^5)O^6}_{\text{Éthylglycérine.}} + NaCl.$$

DIÉTHYLGLYCÉRINE. — DIÉTHYLINE. $C^{14}H^{16}O^6$.

La diéthyline, ou diéthylglycérine, se prépare en chauffant à 100° pendant vingt-quatre heures, de la glycérine, de l'éther bromhydrique et de la potasse en excès. Dans le tube, se trouvent, après la réaction, deux couches liquides. La couche inférieure renferme de la glycérine et du bromure de potassium en partie cristallisé ; la couche supérieure est un mélange d'éther bromhydrique non décomposé et de diéthyline. En distillant cette couche, l'éther bromhydrique se sépare à 40°, et la température s'élève presque aussitôt à 191°, point auquel elle se fixe.

Il se produit ainsi une huile limpide, incolore, assez mobile, douée d'une odeur éthérée légère, avec une nuance poivrée.

La densité de la diéthyline est égale à 0,92. Elle bout à 191°. Refroidie à — 40°, sa fluidité n'est pas modifiée. Elle est à peine soluble dans l'eau. Chauffée avec de la chaux pure dans un tube fermé par un bout avec la précaution de faire retomber le liquide sur la chaux incandescente, elle dégage une forte odeur d'acroléine.

La diéthyline, distillée avec un mélange de 1 partie d'acide sulfurique et de 8 parties d'acide butyrique, produit de l'éther butyrique.

(M. Berthelot.)

La diéthyline, chauffée à 200° avec de l'épichlorhydrine, s'unit en partie avec cette dernière par action directe, et forme un composé qui, soumis à l'analyse, donne des résultats qui conduisent à la formule :

$$\left.\begin{matrix}(C^6H^5)^2\\(C^4H^5)^2\\H\\Cl\end{matrix}\right\}O^8 = \underbrace{C^6H^5ClO^2}_{\text{Épichlorhydrine.}} + \underbrace{C^6H^6(C^4H^5)^2O^6}_{\text{Diéthylglycérine.}}.$$

(M. A. V. Lourenço.)

Ce corps est l'*éther chlorhydrodiéthylique de l'alcool diglycérique*.

COMBINAISON DE LA GLYCÉRINE AVEC L'ALCOOL AMYLIQUE.

DIAMYLGLYCÉRINE. $C^6H^6(C^{10}H^{11})^2O^6$.

La glycérine dichlorhydrique exerce sur l'alcool amylique sodé une action très vive. L'eau en sépare une couche huileuse qui donne par distillation la diamylglycérine bouillant entre 272° et 274°. Ce corps est huileux, plus léger que l'eau, dans laquelle il est insoluble. Il possède

une odeur très-forte. Sa densité égale 0,907 à 9°. Il brûle avec une flamme éclairante et fuligineuse. La potasse ne l'attaque pas : chauffé en vases clos à 100° avec l'acide chlorhydrique, il donne du chlorure d'amyle.

COMBINAISON DE LA GLYCÉRINE AVEC DEUX ALCOOLS DIFFÉRENTS.

ÉTHYLAMYLGLYCÉRINE. $C^6H^6(C^{10}H^{11})(C^4H^5)O^6$.

L'éthylamylglycérine s'obtient en versant la glycérine amylchlorhydrique dans de l'éthylate de soude. Le mélange s'échauffe, une double décomposition s'opère et produit l'éther mixte et du chlorure de sodium.

$$\underbrace{C^6H^6(C^{10}H^{11})ClO^4}_{\text{Glycérine amylchlorhydrique.}} + C^4H^5O,NaO = \underbrace{C^6H^6(C^{10}H^{11})(C^4H^5)O^6}_{\text{Éthylamylglycérine.}} + NaCl.$$

L'eau en sépare un liquide qui vient surnager, et qui est un mélange du composé et d'alcool. Une distillation en sépare l'éthylamylglycérine sous la forme d'un liquide plus léger que l'eau, dans laquelle il est insoluble. Sa densité = 0,92. Il brûle avec une flamme éclairante.

Le même composé prend naissance par l'action de la glycérine éthylchlorhydrique sur l'amylate de soude. (M. BERTHELOT.)

ACTION DES ÉTHERS CHLORHYDRIQUES DE LA GLYCÉRINE SUR LA GLYCÉRINE. — ALCOOLS POLYGLYCÉRIQUES.

L'action des éthers chlorhydriques de la glycérine sur la glycérine donne des résultats analogues à ceux que fournit l'action du glycol chlorhydrique sur le glycol. En effet, l'action du glycol chlorhydrique sur le glycol produit des alcools diatomiques condensés : celle de la glycérine monochlorhydrique ou dichlorhydrique sur la glycérine forme également des glycérines condensées.

Les glycérines condensées peuvent être obtenues de la manière suivante :

On sature complétement par l'acide chlorhydrique gazeux une portion de glycérine étendue d'un tiers de son poids d'eau et chauffée à 100°. On y ajoute une portion égale de glycérine, et l'on chauffe le tout, pendant douze à quinze heures, dans un bain d'huile à la température de 100°, dans un ballon muni d'un réfrigérant de Liebig, disposé de manière que les produits distillés retombent dans le récipient. Au bout de ce temps, on soumet à la distillation le produit de l'opération : la portion du liquide qui passe avant 150°, est formée d'eau tenant en dissolution de l'acide chlorhydrique et entraînant avec elle quelques chlorures insolubles ; la portion passant entre 150° et 275°, sous la pression ordinaire,

est formée de glycérine dichlorhydrique et de glycérines chlorhydriques condensées. On soumet le restant du liquide, qui est brun, très épais, coulant à peine à froid et très fluide à chaud, à la distillation fractionnée, en maintenant la pression à 10 millimètres; on arrive ainsi à séparer un liquide bouillant entre 220° et 230°, qui est formé d'*alcool diglycérique* ou *pyroglycérine*, et un autre liquide dont le point d'ébullition, sous la même pression, se trouve entre 275° et 280°. Ce dernier liquide est l'*alcool triglycérique*.

Alcool diglycérique. — $C^{12}H^{14}O^{10} = 2\left.\begin{matrix}(C^6H^5)\\H^4\end{matrix}\right\}O^{10}$. — L'alcool diglycérique est épais, coulant avec difficulté à froid, insoluble dans l'éther, soluble dans l'eau à chaud et peu soluble dans l'eau à froid. L'alcool le dissout en toutes proportions. Comme les produits suivants, il brûle avec une flamme très-éclairante, mais un peu fuligineuse.

Alcool triglycérique. — $C^{18}H^{20}O^{14} = 3\left.\begin{matrix}(C^6H^4)\\H^5\end{matrix}\right\}O^{14}$. — L'alcool triglycérique présente une grande analogie avec le précédent par ses propriétés physiques : toutefois sa consistance et sa viscosité sont plus grandes. Il paraît perdre 2 équivalents d'eau par des distillations réitérées et se transformer en son premier anhydride $C^{18}H^{16}O^{12} = 3\left.\begin{matrix}(C^6H^5)\\H^3\end{matrix}\right\}O^{12}$.

Lorsque ces composés sont passés, le thermomètre monte : des produits de plus en plus condensés se présentent, comme dans les alcools polyéthyléniques, et la distillation a lieu jusqu'à 320° dans le vide sans décomposition appréciable.

Métaglycérine ou pyroglycide. — La portion du liquide primitif bouillant entre 170° et 270°, sous la pression ordinaire, est un mélange de glycérine dichlorhydrique, de pyroglycérine dichlorhydrique, bouillant entre 230° et 235°, et de pyroglycérine monochlorhydrique bouillant vers 270°. On sépare de ce mélange la portion passant entre 230° et 270°, et on la traite par la potasse caustique récemment calcinée par petites portions. On a soin de chauffer le ballon au commencement de l'opération, vers 100°, dans un bain-marie. Une vive réaction a lieu avec formation de chlorure de potassium ; on décante le liquide surnageant pendant qu'il est chaud, et avant que la masse du sel formé soit grande, on y ajoute de nouveau des morceaux de potasse. On décante le liquide et l'on continue l'opération jusqu'à ce que le chlore soit entièrement disparu. On soumet ensuite le liquide ainsi obtenu à la distillation fractionnée : ce procédé donne une petite quantité d'un liquide bouillant à 245° et 255°. Ce liquide, qui a été désigné sous le nom de *métaglycérine* ou *pyroglycide*, est incolore, limpide, huileux, ayant moins de viscosité que la glycérine, soluble dans l'alcool et dans l'eau en toutes proportions.

Les alcools polyglycériques peuvent encore être obtenus par un autre procédé.

Lorsqu'on distille lentement la glycérine jusqu'à 290°, ce corps se décompose, noircit et se boursoufle. Si l'on reprend par l'éther la portion qui a passé entre 138° et 260°, sous la pression ordinaire, une partie est dissoute. L'autre partie, insoluble dans l'éther, donne, par la distillation, des composés polyglycériques, bouillant jusqu'au-dessus de 300°, sous la pression de 10 millimètres. La glycérine, en perdant dans ces conditions 1 équivalent d'eau, paraît produire son anhydride. La combinaison de 1, 2 ou 3 molécules de cet anhydride avec la glycérine forme les composés polyglycériques, de même que l'addition de 1, 2 ou 3 molécules de l'oxyde d'éthylène au glycol donne naissance aux alcools polyéthyléniques. La propriété que possède l'épichlorhydrine (glycide chlorhydrique) de régénérer les éthers de la glycérine de la même manière que l'oxyde d'éthylène régénère les éthers du glycol, vient à l'appui de cette manière de voir.

Éthers polyglycériques. — Le glycol dibromhydrique, chauffé avec le glycol au-dessus de 130°, donne naissance aux éthers bromhydriques des alcools polyéthyléniques.

Les glycérines monochlorhydrique et dichlorhydrique, chauffées au-dessus de 160°, pendant un temps assez long, donnent des résultats analogues : il se forme des éthers chlorhydriques des alcools polyglycériques; mais il est impossible de les isoler, à cause de leur multiplicité ou de la proximité de leurs points d'ébullition, ou bien encore parce que, étant mélangés, ils se condensent pendant la distillation en produisant des éthers chlorhydriques d'une condensation supérieure.

Un autre moyen permet de préparer plus aisément les éthers polyglycériques, soit parce qu'il donne naissance à un plus petit nombre de composés, soit parce que les combinaisons qui se forment, ont leurs points d'ébullition assez écartés pour qu'on puisse les séparer par la distillation fractionnée. Ce moyen réside dans l'action de l'épichlorhydrine (glycide chlorhydrique) sur les composés glycériques. On sait que ce composé a la propriété de se combiner avec l'eau, les acides et les alcools, et de produire ainsi des éthers de la glycérine. En faisant réagir cet anhydride sur les composés glycériques, il donne naissance aux éthers polyglycériques.

Pyroglycérine chlorhydrodiéthylique. — La pyroglycérine chlorhydrodiéthylique s'obtient en chauffant à 200°, dans un tube scellé à la lampe, de la glycérine diéthylique avec du glycide chlorhydrique en quantités équivalentes. Une certaine portion de ces composés s'unit par addition directe et donne la pyroglycérine chlorhydrodiéthylique qui forme un liquide oléagineux, légèrement coloré en jaune, insoluble ou peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'éther et l'alcool. Sa densité est de 1,11 à la température de 17°; il bout vers 285° sans se

décomposer notablement ; il brûle avec une flamme colorée en vert sur les bords.

La pyroglycérine chlorhydrodiéthylique se produit aussi lorsqu'on chauffe dans des tubes scellés à la lampe un mélange de glycide, chlorhydrique et d'alcool à la température de 200°. La réaction est fort complexe. On constate d'abord la formation de la glycérine chlorhydrodiéthylique et des glycérines dichlorhydrique et diéthylique résultant d'une réaction secondaire, puis on observe la production d'une petite quantité d'éther chlorhydroéthylique de la glycérine. Il est formé par l'union directe de l'épichlorhydrine qu'il trouve à l'état naissant.

Pyroglycérine triéthylique. — Le premier produit que l'on obtient lorsqu'on fait réagir l'épichlorhydrine sur l'éthylate de soude, est la glycérine diéthylique. Lorsque ce produit a passé, le thermomètre monte rapidement vers 280° et 300°. Une seule rectification suffit pour retirer un liquide bouillant vers 296°. Ce liquide, dont la composition peut être représentée par la formule $C^{24}H^{26}O^{10} = \left.\begin{matrix} 2(C^6H^8) \\ 3(C^4H^5) \\ H \end{matrix}\right\} O^{10}$, a été désigné sous le nom de *pyroglycérine triéthylique*, ou *alcool diglycérique triéthylique*.

Cet alcool diglycérique triéthylique, traité par 1 équivalent de perchlorure de phosphore, donne une petite quantité d'un liquide bouillant de 275° à 285°, qui paraît être l'*éther chlorhydrotriéthylique de l'alcool diglycérique*.

Alcool triglycérique tétréthylique. — Après avoir séparé le liquide bouillant jusqu'à 200°, il reste encore dans la cornue un liquide oléagineux, très-coloré, qui ne peut être distillé à feu nu sans se décomposer. En effectuant la distillation dans le vide, il est facile de constater un point d'ébullition fixe entre 250° et 260° sous la pression de 10 millimètres. Le liquide recueilli entre ces limites est l'*éther tétréthylique de l'alcool triglycérique*. Il est légèrement jaunâtre, limpide, soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther, et d'une densité de 1,022 à la température de 14°. Il peut distiller sans se décomposer. (M. A. V. Lourenço.)

ACIDE GLYCÉRIQUE. $C^6H^6O^8$.

L'acide glycérique se produit par l'action de l'acide azotique sur la glycérine. Il peut être préparé de la manière suivante :

Une partie de glycérine est mélangée avec un peu plus de son volume d'eau, et le mélange est placé dans un flacon long et étroit. On ajoute 1 partie et 1/4 d'acide azotique fumant, en ayant soin de faire arriver l'acide, à l'aide d'un tube effilé, au-dessous de la glycérine étendue. Les deux couches ainsi formées se mêlent peu à peu lorsque le flacon est abandonné à lui-même. Le liquide bleuit et des gaz se dégagent ; lorsque tout dégagement de gaz a cessé, le contenu du flacon est évaporé par petites portions au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse. Le résidu

étendu d'eau est neutralisé par la chaux, et les sels de chaux formés sont précipités par l'alcool. Le précipité est épuisé par l'eau bouillante et la solution est additionnée d'une certaine quantité de chaux vive destinée à enlever une substance sirupeuse qui empêcherait la cristallisation du sel de chaux dissous. La liqueur, séparée du précipité formé par la chaux et débarrassée de l'excès de chaux par l'acide carbonique, est concentrée et abandonnée à la cristallisation. Il s'y dépose de beaux cristaux formés par l'acide glycérique.

L'acide glycérique peut être isolé en décomposant une solution de glycérate de chaux par une quantité exactement équivalente d'acide oxalique. La solution, séparée de l'oxalate de chaux, évaporée au bain-marie et desséchée dans le vide, donne un sirop épais qui ne laisse pas déposer de cristaux. Par la dessiccation entre 100° et 140°, ce sirop prend une légère teinte brune et l'aspect de la gomme arabique.

(MM. Debus, Socoloff.)

L'acide glycérique peut encore être préparé de la manière suivante :

Le produit de la réaction de l'acide azotique sur la glycérine est évaporé au bain-marie; le résidu est repris par une grande quantité d'eau et saturé par le carbonate de plomb ou par l'oxyde de plomb. La liqueur, portée à l'ébullition et filtrée, laisse déposer, par la concentration et le refroidissement, du glycérate de plomb qui est purifié par plusieurs cristallisations. Ce sel, décomposé par l'hydrogène sulfuré, fournit de l'acide glycérique incolore. (M. Beilstein.)

L'acide glycérique, obtenu sous forme gommeuse par la dessiccation, est très-hygroscopique. Exposé à l'air, il en attire l'humidité et finit par devenir liquide. Chauffé sur une lame de platine, il fond, répand des vapeurs acides, finit par s'enflammer et brûle avec une flamme éclairante. Sa solution dans l'eau décompose les carbonates, coagule le lait et dissout le zinc et le fer. La potasse caustique ne précipite pas complétement l'oxyde de fer de la solution de glycérate de fer. Une solution d'acide glycérique, additionnée de sulfate de cuivre et de potasse en excès, produit une liqueur bleue qui, par l'ébullition, laisse déposer un précipité brun abondant. L'acide glycérique anhydre a pour formule :

$$C^6H^4O^6.$$

Les glycérates sont généralement des sels bien définis et cristallisables. Leur composition est représentée par la formule :

$$C^6H^4O^6,MO,HO.$$

La formule de l'acide glycérique hydraté est donc :

$$C^6H^6O^8.$$

L'acide glycérique forme avec la potasse un sel acide qui renferme :

$$(C^6H^4O^6)^2,KO + 3HO.$$

Il se prépare en divisant en deux parties égales une solution d'acide glycérique, saturant exactement l'une d'elles par le carbonate et la potasse et ajoutant l'autre. La solution concentrée donne des cristaux.

Le glycérate de chaux constitue de petits cristaux brillants constituant de petites tables rhomboïdales. Les cristaux de glycérate de chaux se dissolvent facilement dans l'eau chaude et dans l'eau froide. Ils sont insolubles dans l'alcool. La formule de ce sel est la suivante :

$$C^6H^4O^6,CuO + 3HO.$$

A 135°, le glycérate de chaux perd 1 équivalent d'eau.

Le glycérate d'ammoniaque, $C^6H^4O^6,AzH^4O,HO$, qui est obtenu par double décomposition avec le glycérate de chaux et l'oxalate d'ammoniaque, cristallise en beaux prismes. Ces cristaux sont déliquescents et perdent facilement de l'ammoniaque.

GLYCÉRATE DE ZINC. $C^6H^4O^6,ZnO + 3HO$.

Le glycérate de zinc s'obtient en ajoutant du carbonate de zinc à une solution chaude d'acide glycérique et en concentrant la liqueur filtrée. Ce sel forme de petits cristaux incolores qui perdent 6,4 pour 100 d'eau à 140°.

GLYCÉRATE DE PLOMB. $C^6H^4O^6,PbO + HO$.

Le glycérate de plomb se prépare en ajoutant peu à peu de l'oxyde de plomb pur à de l'acide glycérique étendu et chaud jusqu'à ce que la réaction acide ait presque entièrement disparu.

La liqueur filtrée et évaporée laisse déposer par le refroidissement des croûtes dures et cristallines de glycérate de plomb. Ce sel est anhydre.

ACTION DE L'IODURE DE PHOSPHORE SUR L'ACIDE GLYCÉRIQUE.

ACIDE IODOPROPIONIQUE. $C^6H^5IO^4$.

L'iodure de phosphore, ajouté à de l'acide glycérique étendu d'une petite quantité d'eau, produit une réaction très-vive. Il se dégage de l'acide iodhydrique et des vapeurs, possédant une odeur d'ail. La matière, primitivement liquide, se solidifie par le refroidissement en une masse cristalline presque incolore. Aucune trace d'iode libre ne se sépare. En dissolvant ce produit dans l'eau bouillante, on obtient, par le refroidissement, de l'acide iodopropionique, qu'on purifie par plusieurs cristallisations successives. Cet acide forme une masse cristalline, d'un blanc éclatant et d'un aspect nacré. Il se dissout facilement dans l'eau chaude, difficilement dans l'eau froide.

Les solutions saturées le laissent déposer en écailles nacrées; lorsque les dissolutions sont plus étendues, elles fournissent de grandes lames

douées d'un éclat vitreux. Les eaux mères, évaporées lentement au-dessus d'un vase renfermant de l'acide sulfurique, donnent de grands cristaux réguliers appartenant au système rhomboïdal.

L'acide iodopropionique se dissout très-facilement dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 82°. Il possède une réaction fortement acide et décompose les carbonates avec effervescence.

Les sels formés par l'acide iodopropionique se décomposent facilement par l'ébullition.

L'*éther iodopropionique* s'obtient en faisant réagir le gaz chlorhydrique sur une solution alcoolique d'acide iodopropionique.

La réaction de l'iodure de phosphore sur l'acide glycérique peut être interprétée par l'équation suivante :

$$C^6H^6O^8 + PI^2 = C^6H^5IO^4 + HI + PO^4.$$

Le composé PO^4 n'est pas mis en liberté, mais se dédouble en présence de l'eau en acide phosphorique et en acide phosphoreux.

Lorsqu'on neutralise l'acide iodopropionique par les alcalis, et qu'on chauffe, il se forme de l'iodure de potassium et la liqueur redevient acide. (M. Beilstein.)

ÉTHER GLYCÉRIQUE. $C^6H^5O^3$.

L'éther glycérique se prépare en décomposant l'iodhydrine par la potasse. La réaction est excessivement lente, même à 100°. Quand elle est terminée, on agite le produit avec de l'éther et l'on évapore la solution éthérée. On obtient comme résidu l'éther glycérique. On le dessèche dans le vide.

L'éther glycérique ainsi obtenu est un corps liquide, soluble dans l'éther, et susceptible d'être distillé sans décomposition. Ce corps est isomère de l'acide propionique anhydre. (M. Berthelot.)

COMBINAISONS ACIDES FORMÉES PAR LA GLYCÉRINE.

ACIDE SULFOGLYCÉRIQUE. $C^6H^7O^5(SO^3)^2,HO$.

L'acide sulfoglycérique est liquide, inodore, d'une saveur fortement acide. Il décompose les carbonates avec effervescence et se dédouble lentement au contact de l'eau en glycérine et en acide sulfurique.

Les sulfoglycérates, même ceux de plomb et de baryte, sont solubles dans l'eau; la chaleur les décompose en laissant dégager des vapeurs irritantes, qui contiennent de l'acroléine.

Pour obtenir l'acide sulfoglycérique, on mêle de l'acide sulfurique concentré avec la moitié de son poids de glycérine. La combinaison s'opère avec élévation de température. Si, après avoir étendu d'eau la liqueur, on la neutralise par la chaux, il se produit du sulfoglycérate de

chaux $CaO,C^6H^7O^5(SO^3)^2$, qui cristallise par le refroidissement. Ce sel, décomposé par l'acide oxalique, donne l'acide sulfoglycérique.

(M. PELOUZE.)

ACIDE PHOSPHOGLYCÉRIQUE. $C^6H^7O^5,PhO^5,HO$.

Cet acide est liquide, incristallisable, très-soluble dans l'eau et l'alcool. Il se décompose facilement en glycérine et en acide phosphorique.

Les sels formés par l'acide phosphoglycérique sont en général solubles dans l'eau et insolubles ou peu solubles dans l'alcool.

On prépare l'acide phosphoglycérique en mélangeant de l'acide phosphorique avec de la glycérine. La liqueur, saturée par la baryte, filtrée et convenablement évaporée, laisse déposer du phosphoglycérate de baryte. On lave ce sel avec de l'alcool, pour le séparer d'une petite quantité de glycérine dont il est imprégné, et, après l'avoir repris par l'eau, on verse, dans la dissolution, de l'acide sulfurique étendu qui forme du sulfate de baryte insoluble, et met en liberté l'acide phosphoglycérique.

M. Gobley a constaté la présence de l'acide phosphoglycérique dans le jaune d'œuf.

L'existence des acides sulfoglycérique et phosphoglycérique, rapprochée de celle des acides sulfovinique et phosphovinique, établit une certaine analogie entre la glycérine et l'alcool. (M. PELOUZE.)

COMBINAISONS ACIDES FORMÉES PAR L'UNION DE L'ACIDE TARTRIQUE ET DE LA GLYCÉRINE.

L'acide tartrique et la glycérine peuvent, en s'unissant, former quatre combinaisons acides différentes :

L'acide glycérimonotartrique,
L'acide glycériditartrique,
L'acide épiglycériditartrique,
L'acide glycéritritartrique

ACIDE GLYCÉRIMONOTARTRIQUE. $C^{14}H^{12}O^{16}$.

Ce composé s'obtient en chauffant à la température de 100° pendant quarante heures des parties égales d'acide tartrique et de glycérine.

Le *sel de chaux*, séché à 110°, répond à la formule $C^{14}H^{11}O^{15},CaO$.

Le *sel de baryte*, préparé par le même procédé, répond à la formule $C^{14}H^{11}O^{15},BaO$.

Les *sels de magnésie, de plomb, de cuivre, de zinc et d'argent* sont solubles dans l'eau et insolubles dans un mélange d'alcool et d'eau. Tous, en présence de l'eau et surtout sous l'influence des alcalis, sont décom-

posés plus ou moins rapidement, avec reproduction d'acide tartrique et de glycérine.

Si l'on précipite exactement par l'acide oxalique la chaux du sel de chaux, ou par l'acide sulfurique la baryte du sel de baryte, on obtient l'acide à l'état libre.

ACIDE GLYCÉRIDITARTRIQUE. $C^{22}H^{16}O^{26}$.

Ce composé, qui est bibasique, s'obtient en chauffant pendant cinquante heures, à la température de 100°, des parties égales d'acide tartrique et de glycérine en présence d'une certaine quantité d'eau.

ACIDE ÉPIGLYCÉRIDITARTRIQUE. $C^{22}H^{14}O^{24}$.

Cet acide, qui est monobasique, ne diffère du précédent que par la suppression de 2 équivalents d'eau et par une diminution correspondante dans la basicité : il correspond à l'épichlorhydrine.

L'acide épiglycériditartrique s'obtient en chauffant, à la température de 140°, pendant un grand nombre d'heures, des parties égales de glycérine et d'acide tartrique.

ACIDE GLYCÉRITRITARTRIQUE. $C^{30}H^{22}O^{38}$.

L'acide glycéritritartrique est quadribasique. On l'obtient en chauffant l'acide glycériditartrique avec 15 fois son poids d'acide tartrique, ou bien une partie de glycérine avec 20 parties d'acide, et en maintenant la température à 140° pendant trente heures. (M. Desplats.)

ACTION DES HYDRACIDES SUR LA GLYCÉRINE.

CHLORHYDRINES.

L'acide chlorhydrique s'unit à la glycérine en deux proportions distinctes, et donne ainsi naissance à deux composés neutres, la monochlorhydrine et la dichlorhydrine. A ces composés, on peut joindre l'étude d'un corps analogue, obtenu dans des circonstances particulières, l'épichlorhydrine (1).

(1) Nous avons conservé ici la notation de M. Berthelot ; mais nous démontrerons à la fin de notre article sur les corps gras, que la glycérine peut être représentée par la formule suivante : $\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}O^6$: dans cette hypothèse, elle dérive de $\left.\begin{matrix} H \\ H \\ H \\ H \\ H \\ H \end{matrix}\right\}O^6$, le radical triatomique C^6H^5 remplace H^3 ; dans les éthers haloïdes de la glycérine, chaque équivalent de métalloïde qui s'introduit dans la molécule, déplace HO^2; pour les éthers formés par les oxacides, chaque radical d'acide déplace un équivalent d'hydrogène.

MONOCHLORHYDRINE. $C^6H^7ClO^4 = HCl + C^6H^8O^6 - 4HO$.

La monochlorhydrine s'obtient en saturant par l'acide chlorhydrique gazeux la glycérine, légèrement chauffée, et en maintenant la dissolution à 100°, pendant trente-six heures.

La dissolution est alors traitée par le carbonate de soude et agitée avec de l'éther ; ce dernier est ensuite évaporé. Le résidu de cette opération, soumis à la distillation, fournit à 227° la chlorhydrine.

La monochlorhydrine est une huile neutre, d'une odeur fraîche et éthérée, d'un goût sucré, puis piquant, se mêlant à l'eau et à l'éther. Elle brûle avec une flamme blanche, bordée de vert, en mettant à nu de l'acide chlorhydrique. La densité de la monochlorhydrine est égale à 1,31. Elle se mêle avec son volume d'eau. Avec 8 ou 10 volumes d'eau, elle forme une émulsion très-stable. Refroidie à — 35°, elle conserve toute sa fluidité. Son point d'ébullition est situé à 227°.

L'oxyde de plomb la saponifie lentement et avec peine.

DICHLORHYDRINE. $C^6H^6Cl^2O^2 = 2HCl + C^6H^8O^6 - 4HO$.

La dichlorhydrine s'obtient en dissolvant la glycérine dans douze à quinze fois son poids d'acide chlorhydrique fumant et en maintenant cette dissolution à 100° pendant quatre-vingt-une heures. Après avoir saturé ensuite la liqueur par le carbonate de potasse, on l'agite avec de l'éther, et l'on évapore celui-ci d'abord au bain-marie, puis dans le vide. Le liquide ainsi obtenu est de la dichlorhydrine à peu près pure. Il entre en ébullition à 178°.

La dichlorhydrine est une huile neutre, d'une odeur éthérée très-prononcée; elle se mêle à l'éther, mais elle ne forme pas avec l'eau une émulsion stable. Elle brûle avec une flamme blanche, bordée de vert.

La densité de la dichlorhydrine est égale à 1,37.

Refroidie à — 35°, elle conserve toute sa fluidité. Traitée par la potasse, elle ne tarde pas, même à froid, à déposer des cristaux de chlorure de potassium.

TRICHLORHYDRINE. $C^6H^5Cl^3 = C^6H^8O^6 + 3HCl - 6HO$.

La dichlorhydrine, traitée par le perchlorure de phosphore, produit la trichlorhydrine :

$$C^6H^5Cl^3 = C^6H^6Cl^2O^2 + HCl - 2HO = C^6H^8O^6 + 3HCl - 6HO.$$

La trichlorhydrine est un liquide neutre, beaucoup plus stable que la tribromhydrine; elle se volatilise vers 155°, et peut être isolée et purifiée par des distillations réitérées.

ÉPICHLORHYDRINE. $C^6H^5ClO^2 = C^6H^8O^6 + HCl - 4HO$.

L'épichlorhydrine peut être préparée en chauffant à 100° pendant soixante-douze heures de la chlorhydrine renfermée dans un ballon contenant du gaz chlorhydrique sec. Au bout de ce temps, on distille, après avoir saturé l'acide par la potasse.

Avec les premières portions d'eau, il se volatilise une huile limpide, plus pesante que l'eau, possédant une odeur éthérée toute semblable à celle de l'éther chlorhydrique, mais plus persistante. La densité paraît comprise entre 1,2 et 1,3.

La même huile peut être obtenue en dissolvant la dichlorhydrine dans 15 à 20 fois son poids d'acide chlorhydrique fumant et en maintenant la dissolution à 100° pendant quinze heures. La liqueur acide est neutralisée par la chaux, puis distillée.

L'épichlorhydrine est neutralisée par la potasse à 100°. La liqueur alcaline, traitée successivement par l'acide chlorhydrique, puis par l'alcool absolu, fournit une forte proportion d'une matière sirupeuse, presque fixe, déliquescente, semblable ou identique avec la glycérine.

ÉPIDICHLORHYDRINE. $C^6H^4Cl^2 = C^6H^8O^6 + 2HCl - 6HO$.

Dans la préparation de la trichlorhydrine et de la bromhydrodichlorhydrine, il se produit une petite quantité d'un liquide particulier, exempt d'oxygène, l'épidichlorhydrine :

$$C^6H^4Cl^2 = C^6H^8O^6 + 2HCl - 6HO.$$

C'est un liquide neutre, volatil vers 120°.

L'épidichlorhydrine diffère de la dichlorhydrine $C^6H^6Cl^2O^2$ par les éléments de l'eau :

$$C^6H^4Cl^2 = C^6H^6Cl^2O^2 - 2HO.$$

On peut remarquer encore que l'épidichlorhydrine n'est autre que la trichlorhydrine, diminuée de 1 équivalent d'acide chlorhydrique :

$$C^6H^4Cl^2 = C^6H^5Cl^3 - HCl.$$

Enfin l'épidichlorhydrine, $C^6H^4Cl^2$, présente par rapport à l'épichlorhydrine, $C^6H^5ClO^2$, les relations qui existent entre un éther chlorhydrique et son alcool ; car sa formule en dérive par la fixation de 1 équivalent d'acide chlorhydrique et l'élimination de 2 équivalents d'eau :

$$C^6H^4Cl^2 = C^6H^5ClO^2 + HCl - 2HO.$$

(M. Berthelot.)

ACTION DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE SUR LA GLYCÉRINE.

BROMHYDRINES.

On connaît sept combinaisons distinctes et définies de l'acide bromhydrique avec la glycérine. Ce sont :

La monobromhydrine,
La dibromhydrine,
La tribromhydrine,
L'isotribromhydrine,
L'épibromhydrine,
L'hémibromhydrine,
La bromhydrine hexaglycérique.

Elles sont obtenues presque toutes en faisant agir les bromures de phosphore sur la glycérine.

MONOBROMHYDRINE. $C^6H^7BrO^4$.

La monobromhydrine, qui peut être obtenue par l'action de l'acide bromhydrique sur la glycérine, s'obtient également par l'action du bromure de phosphore sur la glycérine.

Ce composé est neutre, liquide, huileux, soluble dans l'éther, doué d'une saveur pénétrante et aromatique.

La monobromhydrine, chauffée à feu nu, développe une odeur désagréable et se décompose ; elle ne laisse pas de cendres.

ÉPIBROMHYDRINE. $C^6H^5BrO^2$.

L'épibromhydrine s'obtient en grande quantité dans la réaction des bromures de phosphore sur la glycérine.

Elle forme un liquide neutre, mobile, soluble dans l'éther, doué d'une odeur éthérée et d'une saveur pénétrante.

La densité de l'épibromhydrine est égale à 1,615 à 14°. Cette substance bout à 138°.

DIBROMHYDRINE. $C^6H^6Br^2O^2$.

La dibromhydrine est le produit le plus abondant de la réaction des bromures de phosphore sur la glycérine. Elle bout à 219°. Elle est liquide, neutre, soluble dans l'éther, doué d'une odeur éthérée analogue à celle des chlorhydrines.

La densité de la dibromhydrine est égale à 2,11 à 18°.

ACTION DE L'AMMONIAQUE ET DE L'ÉTAIN SUR LA DIBROMHYDRINE.

L'action de l'ammoniaque varie selon que la dibromhydrine est pure ou dissoute dans l'alcool.

Un courant de gaz ammoniac, dirigé dans la dibromhydrine pure, y forme rapidement un abondant précipité cristallin ; la masse s'échauffe bientôt, se colore et se transforme en un mélange de bromhydrate d'ammoniaque et d'une matière amidée, insoluble dans l'eau, l'éther, l'alcool et l'acide acétique cristallisable. On l'épuise successivement par les trois premiers dissolvants ; il reste alors un corps solide, amorphe, plus ou moins coloré.

La formation de cette substance s'explique par l'équation suivante :

$$2(C^6H^6Br^2O^2) + 4AzH^3 = C^{12}H^{13}BrAzO^4 + 3(AzH^3Br).$$

Elle pourrait être regardée comme une hémibromhydramide.

La formation de ce corps est accidentelle et peut être évitée ; car si l'on dirige un courant de gaz ammoniac dans une solution de dibromhydrine dans l'alcool absolu, il se forme du bromhydrate d'ammoniaque et le bromhydrate d'une nouvelle base, la *glycérammine* :

$$C^6H^9AzO^4 = C^6H^8O^6 + AzH^3 - 2HO.$$
$$C^6H^6Br^2O^2 + 2AzH^3 = C^6H^9AzO^4,HBr + AzH^3,HBr.$$

La glycérammine est liquide, très-soluble dans l'eau et dans l'éther. L'éther ne l'enlève pas à sa dissolution aqueuse ; mais en décomposant son bromhydrate par une solution de potasse extrêmement concentrée, la glycérammine se sépare sous forme huileuse ; une petite quantité d'eau la redissout aussitôt. Son chlorhydrate est extrêmement hygrométrique ; il se dissout lentement, mais entièrement, dans l'alcool absolu.

La monochlorhydrine, traitée par l'ammoniaque, fournit également de la glycérammine, mais en petite quantité.

La dibromhydrine, traitée par l'étain métallique à 140°, se décompose avec formation de bromure d'étain et d'un composé particulier, insoluble dans l'eau, soluble dans l'éther et renfermant de l'étain. Mais ce corps n'a pu être engagé dans aucune combinaison cristallisable.

TRIBROMHYDRINE. $C^6H^5Br^3$.

La tribromhydrine s'obtient en distillant un mélange de dibromhydrine ou d'épibromhydrine et de perbromure de phosphore, en traitant par l'eau le produit de la réaction et en distillant de nouveau.

La tribromhydrine distille entre 175° et 180° ; elle se présente sous la forme d'un liquide pesant, lentement décomposable par l'eau, légèrement fumant au contact de l'air.

L'oxyde d'argent humide la décompose à 100° avec régénération de glycérine.

HYDRATE DE TRIBROMHYDRINE. $C^6H^5Br^3 + 2HO$.

Vers 210°, il distille un composé particulier, $C^6H^7Br^3O^2$, qui peut être regardé, soit comme un hydrate de tribromhydrine, soit comme un

bromhydrate de dibromhydrine $C^6H^6Br^2O^2 + HBr$. Cette combinaison est aussi décomposée par l'oxyde d'argent humide à 100° avec régénération de glycérine. (MM. BERTHELOT et DE LUCA.)

PRODUITS DIVERS RÉSULTANT DE L'ACTION DES BROMURES DE PHOSPHORE SUR LA GLYCÉRINE.

Lorsque, dans le produit de l'action des bromures de phosphore sur la glycérine, on a séparé la monobromhydrine, l'épibromhydrine et la dibromhydrine, il reste divers liquides intermédiaires beaucoup moins abondants.

Dès la première distillation, on obtient un liquide particulier, volatil entre 100° et 125°; une seconde distillation le résout en épibromhydrine et en un corps volatil entre 80° et 90°; finalement, on obtient une petite quantité d'un composé particulier qui bout entre 65° et 67°. Ce corps possède une odeur pénétrante, analogue à celle d'un éther allylique; c'est un liquide pesant, neutre, soluble dans l'éther, peu ou point soluble dans l'eau.

HÉMIBROMHYDRINE. $C^{12}H^9BrO^4$.

L'hémibromhydrine est un liquide neutre, volatil au-dessous de 100°, soluble dans l'éther, saponifiable par la potasse avec formation de bromure de potassium, d'un corps analogue ou identique avec la glycérine et d'une trace de matière soluble dans l'éther.

L'hémibromhydrine est analogue à l'iodhydrine.

L'hémibromhydrine est de l'épibromhydrine privée de la moitié de son acide bromhydrique :

$$C^{12}H^9BrO^4 = 2(C^6H^5BrO^2) - HBr,$$

de même que l'épibromhydrine est de la dibromhydrine privée de la moitié de son acide bromhydrique :

$$C^6H^5BrO^2 = C^6H^6Br^2O^2 - HBr.$$

DIÉPIBROMHYDROPHOSPHORYLE. $C^{12}H^9Br^2P$.

La diépibromhydrophosphoryle se présente sous forme de cristaux blancs, brillants, prismatiques, volatils sans décomposition, peu solubles dans l'éther. La potasse aqueuse ne les attaque pas sensiblement à 100°, même avec le concours du temps.

Ce composé peut être regardé comme une combinaison d'hydrogène phosphoré et d'épibromhydrine :

$$C^{12}H^9Br^2P = 2C^6H^5BrO^2 + PH^3 - 4HO.$$

Après la monobromhydrine, distillent dans le vide, vers 200° et au-dessus, diverses substances liquides et sirupeuses, solubles dans l'éther, et renfermant une grande quantité de brôme. Ces composés n'ont pas été purifiés, ni définis, mais l'analyse montre qu'ils peuvent être représentés par la formule :

$$nC^6H^2 + mHO + pHBr.$$

Ces substances paraissent donc être des bromhydrines.

BROMHYDRINE HEXAGLYCÉRIQUE. $C^{36}H^{27}BrO^{14}$.

La cornue contient une substance noire et cristalline, imprégnée d'un liquide sirupeux.

Un lavage avec de l'éther froid isole un corps noir, fixe, cristallin, légèrement soluble dans l'éther bouillant.

Ce composé, exempt de phosphore, est la bromhydrine hexaglycérique.

ISOTRIBROMHYDRINE $C^6H^5Br^3$.

Ce composé, qui est isomère de la tribromhydrine, s'obtient en traitant la glycérine par l'iodure de phosphore, et en attaquant par le brôme l'éther allyliodhydrique produit.

Il est isomère, mais n'est pas identique avec le bromure de propylène bromé.

Il se distingue du bromure de propylène bromé par ses propriétés physiques et par ses réactions. En effet, l'isotribromhydrine bout à 217°, tandis que le bromure de propylène bromé bout à 192°. De plus, la tribromhydrine et l'isotribromhydrine, soumises à l'action des sels d'argent, régénèrent la glycérine, tandis que le bromure de propylène bromé ne donne pas de glycérine en quantité appréciable.

ACTION DU SODIUM ET DES AGENTS RÉDUCTEURS SUR LA TRICHLORHYDRINE ET SUR LES DEUX ISOMÈRES DE LA TRIBROMHYDRINE.

La trichlorhydrine, chauffée avec du sodium, perd son chlore et produit de l'allyle :

$$C^6H^5Cl^3 + 3Na = C^6H^5 + 3NaCl.$$

L'isotribromhydrine s'attaque aisément par le sodium et fournit une petite quantité d'allyle :

$$C^6H^5Br + 3Na = C^6H^5 + 3NaBr.$$

Au contraire, le bromure de propylène bromé, attaqué par le sodium, fournit du propylène bibromé $C^6H^4Br^2$.

La trichlorhydrine, l'isotribromhydrine et le bromure de propylène

bromé se distinguent les uns des autres par l'action des sels d'argent et par celle du sodium. Ces trois corps, traités par les agents de substitution inverse, donnent naissance aux mêmes produits. Chauffés à 275° avec de l'eau, de l'iodure de potassium et du cuivre, tous trois produisent du propylène, C^6H^6, et de l'hydrure de propyle, C^6H^8.

COMPOSÉS DOUBLES FORMÉS PAR L'UNION DE LA GLYCÉRINE AVEC LES ACIDES CHLORHYDRIQUE ET BROMHYDRIQUE.

La production de la dibromhydrine et de la tribromhydrine par l'action du bromure de phosphore et du perbromure de phosphore servent de point de départ pour la production de ces composés.

CHLORHYDRODIBROMHYDRINE. $C^6H^5Br^2Cl$.

La dibromhydrine, traitée par le perchlorure de phosphore, s'unit à l'acide chlorhydrique et forme la chlorhydrodibromhydrine :

$$C^6H^5Br^2Cl = C^6H^6Br^2O^2 + HCl - 2HO.$$

La chlorhydrodibromhydrine est un liquide neutre, pesant, volatil vers 200°. Elle est isolée et purifiée par des distillations réitérées.

Traité à 100° par l'oxyde d'argent humide, ce composé régénère lentement la glycérine.

BROMHYDRODICHLORHYDRINE. $C^6H^5Cl^2Br$.

La dichlorhydrine, traitée par le perbromure de phosphore, forme un composé analogue au précédent, la bromhydrodichlorhydrine :

$$C^6H^5Cl^2Br = C^6H^6Cl^2O^2 + HBr - 2HO = C^6H^8O^6 + 2HCl + HBr - 6HO.$$

La bromhydrodichlorhydrine est un liquide neutre, pesant, volatil vers 176°. Elle est isolée et purifiée par des distillations réitérées.

Traité à 100° par l'oxyde d'argent humide, ce composé reproduit lentement la glycérine.

ACTION DE L'ACIDE IODHYDRIQUE SUR LA GLYCÉRINE.

IODHYDRINES.

Une seule combinaison de la glycérine avec l'acide iodhydrique a été préparée jusqu'ici : elle est analogue à l'hémibromhydrine.

IODHYDRINE. $C^{12}H^{11}IO^6$.

L'iodhydrine s'obtient en maintenant en vases clos à 100°, pendant quarante heures, de la glycérine saturée de gaz iodhydrique et en traitant ensuite par la potasse et l'éther.

L'iodhydrine ainsi obtenue est un liquide doré, sirupeux, dissolvant un cinquième de son volume d'eau, mais toutefois insoluble dans l'eau, qui la sépare du mélange précédent : elle est soluble dans l'alcool, même faible, et surtout dans l'éther ; elle présente un goût sucré et brûle sans résidu en dégageant des vapeurs d'iode.

Sa densité est égale à 1,783.

ACTION DE L'ACIDE SULFHYDRIQUE SUR LA GLYCÉRINE.

SULFHYDRINES.

On connaît deux combinaisons de l'acide sulfhydrique avec la glycérine, la *monosulfhydrine*, ou *monosulfhydrate de glycéryle*, et la *disulfhydrine*, ou *disulfhydrate de glycéryle*. Elles peuvent être obtenues facilement en faisant réagir le sulfhydrate de sulfure de potassium sur les chlorhydrines correspondantes.

La monochlorhydrine réagit avec rapidité, spécialement à chaud, sur une solution alcoolique de sulfhydrate de sulfure de potassium ; il se sépare du chlorure de potassium, et la liqueur filtrée laisse, après la distillation de l'alcool, du monosulfhydrate de glycéryle presque pur. Ce produit est lavé avec une solution saturée de chlorure de sodium, puis avec une petite quantité d'eau pure ; il est desséché ensuite au bain-marie.

Le disulfhydrate de glycéryle se prépare de la même manière en employant la dichlorhydrine.

En chauffant la dichlorhydrine avec 2 équivalents de sulfhydrate de sulfure de potassium en solution alcoolique, il se sépare immédiatement du chlorure de potassium en même temps que la liqueur entre en ébullition. Après le refroidissement, cette liqueur est filtrée, puis distillée au bain-marie ; le résidu est lavé à plusieurs reprises avec une petite quantité d'eau, puis séché sous la machine pneumatique.

Le monosulfhydrate de glycéryle et le disulfhydrate de glycéryle constituent tous les deux des liquides oléagineux d'une odeur faible, analogue à celle du mercaptan. Ils sont assez solubles dans l'eau et sont séparés de ces solutions par le chlorure de sodium. Ils ne peuvent être distillés sans se décomposer.

L'oxyde de mercure réagit sur le disulfhydrate de glycéryle avec formation d'une substance blanche, friable, qui se dissout difficilement dans tous les véhicules. (M. Carius.)

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LA GLYCÉRINE.

TRINITRINE. — TRINITROGLYCÉRINE.

La trinitroglycérine se forme en ajoutant goutte à goutte la glycérine dans un mélange de volumes égaux d'acide azotique concentré et d'acide

sulfurique. Elle est plus dense que l'eau, dans laquelle elle se dissout légèrement, et elle est soluble dans l'alcool et dans l'éther. Elle se décompose lorsqu'on essaye de la dessécher complétement, même sous le vide de la machine pneumatique.

En faisant bouillir la trinitroglycérine avec une solution concentrée de potasse, elle se décompose en glycérine et en azotate de potasse.

(M. WILLIAMSON.)

ACTION DES ACIDES ORGANIQUES SUR LA GLYCÉRINE. — ACTION DE L'ACIDE FORMIQUE ET DE L'ACIDE OXALIQUE SUR LA GLYCÉRINE.

L'acide formique monohydraté ne s'unit pas avec la glycérine, du moins en proportion notable. A 180°, au bout d'une dizaine d'heures de contact, la combinaison est presque nulle. Vers 200° à 220°, les tubes contenant le mélange font explosion, peut-être à cause d'un dégagement gazeux dû à la décomposition des matières réagissantes.

L'acide oxalique, chauffé à 100° avec la glycérine, donne lieu à des phénomènes assez curieux. Un dégagement d'acide carbonique pur se produit avec lenteur et régularité. Au bout de vingt-sept heures, en présence d'un excès de glycérine, la décomposition semble complète, et la liqueur étendue d'eau ne précipite plus le chlorure de calcium. En présence d'un excès d'acide oxalique, la décomposition finit par s'arrêter, et l'acide cristallise en grande partie par le refroidissement : il précipite toujours le chlorure de calcium.

Le dégagement de l'acide carbonique est accompagné par la formation de l'acide formique, au moins dans le second cas.

La liqueur, traitée par l'oxyde de plomb, fournit en grande quantité un sel de plomb, presque insoluble à froid, mais cristallisable dans l'eau bouillante. Ce sel, traité par l'acide sulfurique et l'alcool, développe l'odeur de l'acide formique : traité par l'acide sulfurique à 100°, il développe lentement un gaz qui brûle comme l'oxyde de carbone. Enfin, distillé avec de l'acide tartrique, il fournit un acide volatil, qui réduit, après neutralisation, les sels d'argent et de mercure. Ces diverses propriétés caractérisent l'acide formique.

Ainsi, la glycérine dédouble nettement l'acide oxalique en acide carbonique et acide formique, sans former elle-même une combinaison neutre :

$$C^4H^2O^8 = C^2O^4 = C^2H^2O^4.$$

ACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE SUR LA GLYCÉRINE.

ACÉTINES.

L'acide acétique forme avec la glycérine trois combinaisons neutres, la *monoacétine*, la *diacétine* et la *triacétine*.

MONOACÉTINE. $C^{10}H^{10}O^8 = C^4H^4O^4 + C^6H^8O^6 - 2HO$.

La monoacétine s'obtient en chauffant à 100°, pendant cent quatorze heures, un mélange de glycérine et d'acide acétique cristallisable.

Elle affecte la forme d'un liquide neutre, d'une odeur légèrement éthérée, se mêlant avec l'éther.

Sa densité est égale à 1,20. Elle forme, avec $\frac{1}{2}$ volume d'eau, un mélange limpide qui se trouble par l'addition de deux nouveaux volumes d'eau. La monoacétine, traitée par l'alcool et l'acide chlorhydrique, fournit de la glycérine et de l'éther acétique.

En saturant d'acide chlorhydrique à 100° le mélange d'acide acétique et de glycérine, il se forme au bout de neuf jours une acétine mêlée de chlorhydrine.

DIACÉTINE. $C^{14}H^{12}O^{10} = 2C^4H^4O^4 + C^6H^8O^6 - 4HO$.

La diacétine s'obtient dans les circonstances les plus variées :

1° En chauffant à 200°, pendant trois heures, l'acide acétique cristallisable avec un excès de glycérine.

2° En chauffant à 275° l'acide acétique cristallisable avec la glycérine.

3° En chauffant à 200° avec la glycérine l'acide acétique étendu de son volume d'eau.

4° En chauffant à 200° une partie de glycérine avec 4 à 5 parties d'acide acétique.

La diacétine est un liquide neutre, odorant, d'une saveur piquante, se mêlant avec l'éther, soluble dans la benzine, peu ou point soluble dans le sulfure de carbone. Elle est tout à fait incolore lorsqu'elle a été distillée.

La densité de la diacétine est de 1,184 à 16°,5. Elle bout et distille à 280° sans altération.

Refroidie à — 40°, elle prend une consistance pareille à celle de l'huile d'olive sur le point de se figer.

La diacétine forme, avec 1 volume d'eau, un mélange limpide; 2 autres volumes déterminent un louche; 5 volumes rendent la liqueur très-opaline; 200 volumes produisent une solution ou émulsion transparente.

Traitée par l'acide chlorhydrique et l'alcool, la diacétine forme à froid de l'éther acétique et de la glycérine.

La diacétine, traitée par la baryte, fournit de la glycérine et de l'acétate de baryte, séparables par l'alcool absolu froid.

La diacétine, de même que l'acide acétique, devient légèrement acide au contact de l'atmosphère.

TRIACÉTINE. $C^{18}H^{14}O^{12} = 3C^4H^4O^4 + C^6H^8O^6 - 6HO$.

La triacétine s'obtient en chauffant la diacétine à 250°, pendant quatre

heures, avec quinze à vingt fois son poids d'acide acétique cristallisable. Elle affecte la forme d'un liquide neutre, odorant, d'une saveur piquante et légèrement amère, volatil sans résidu, insoluble dans l'eau, et ne se mêlant pas à ce liquide, fort soluble dans l'alcool dilué.

La densité de la triacétine est égale à 1,174 à 8°.

Traitée à froid par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la triacétine se change en éther acétique et en glycérine. Traitée par la baryte, elle fournit de la glycérine et de l'acétate de baryte.

ACTION DE L'ACIDE BUTYRIQUE SUR LA GLYCÉRINE.

BUTYRINES.

L'acide butyrique forme avec la glycérine trois combinaisons neutres: la *monobutyrine*, la *dibutyrine* et la *tributyrine*. Il paraît en outre donner naissance à une combinaison acide.

MONOBUTYRINE. $C^{14}H^{14}O^8 = C^8H^8O^4 + C^6H^8O^6 - 2HO$.

La monobutyrine s'obtient :

1° En abandonnant à la température ordinaire, pendant trois mois, soit au soleil, soit à la lumière diffuse, un mélange de glycérine et d'acide butyrique.

2° En chauffant à 200°, pendant trois heures, l'acide butyrique, en présence d'un excès de glycérine.

La monobutyrine est un liquide neutre, huileux, odorant, d'une saveur aromatique et amère, mais sans arrière-goût désagréable. Sa densité est égale à 1,088 à 17°. Refroidie à — 40°, elle reste liquide et à peu près aussi fluide qu'à la température ordinaire.

La monobutyrine peut être mélangée à l'eau et former une émulsion stable dans des proportions quelconques. Saponifiée par l'eau de baryte, elle se résout en glycérine et en acide butyrique.

Traitée par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la monobutyrine se change, à froid, en éther butyrique et en glycérine.

La monobutyrine s'obtient encore en faisant agir à 100° le gaz chlorhydrique ou l'acide sulfurique concentré sur un mélange de glycérine et d'acide butyrique. L'acide phosphorique et l'acide tartrique provoquent également la combinaison.

Un mélange de glycérine, d'éther butyrique et d'acide chlorhydrique, chauffé à 100° pendant cent deux heures, donne également de la monobutyrine.

DIBUTYRINE. $C^{22}H^{22}O^{12} = 2C^8H^8O^4 + C^6H^8O^6 - 2HO$.

La dibutyrine se prépare :

1° En chauffant à 275°, pendant quinze heures, un mélange de glycérine et d'acide butyrique.

2° En chauffant à 200°, pendant quelques heures, l'acide butyrique étendu d'eau avec la glycérine.

3° En chauffant à 200°, pendant trois heures, un mélange de 1 partie de glycérine et de 4 parties d'acide butyrique.

La dibutyrine est un liquide neutre, huileux, odorant, se mêlant avec l'alcool et l'éther. Exposé à l'air, il prend bientôt une très-légère réaction acide; étendu sur les mains, il rancit très-vite.

La densité de la dibutyrine est égale à 1,082 à 17° avant la distillation, à 1,081 à 17° après la distillation.

Un volume de dibutyrine forme, avec 1 volume d'eau, un mélange limpide; 1 volume d'eau ajouté à ce mélange précipite la dibutyrine, qui se rassemble rapidement au fond du vase; 150 à 200 volumes d'eau forment une solution ou une émulsion transparente.

Soumise à l'action de la chaleur, elle se volatilise vers 320° sans altération sensible.

Refroidie à — 40°, elle demeure liquide, mais sa fluidité diminue.

La dibutyrine, traitée par la baryte, se décompose en glycérine et en acide butyrique.

La dibutyrine, traitée à froid par l'alcool et l'acide chlorhydrique, se dédouble en quelques heures en éther butyrique et en glycérine.

Traitée par l'ammoniaque en solution aqueuse, la dibutyrine produit en cinq jours des cristaux de butyramide.

La dibutyrine, chauffée à 220° avec de l'eau pendant six heures, se décompose en mettant en liberté les deux tiers environ de son acide butyrique.

TRIBUTYRINE. $C^{30}H^{26}O^{12} = 3C^8H^8O^4 + C^6H^8O^6 - 6HO$.

La tributyrine s'obtient en chauffant à 240°, pendant quatre heures, la dibutyrine avec dix à quinze fois son poids d'acide butyrique; elle se présente sous la forme d'un liquide neutre, huileux, d'une odeur analogue aux autres butyrines, d'un goût piquant, puis amer. Elle est fort soluble dans l'alcool et l'éther, mais insoluble dans l'eau.

La densité de la tributyrine est égale à 1,056 à 8°.

Traitée à froid par l'alcool et l'acide chlorhydrique, la tributyrine fournit de l'éther butyrique et de la glycérine.

Les propriétés de la butyrine naturelle, telles que son odeur, sa solubilité dans l'alcool, sa neutralité, coïncident avec celles des butyrines artificielles.

La butyrine naturelle peut donc être regardée comme formée par des composés identiques avec les butyrines artificielles.

(MM. Pelouze et Gélis, Berthelot.)

L'acide butyrique paraît former avec la glycérine et la potasse une combinaison particulière qui est du butyroglycérate de potasse.

ACIDE BUTYRIQUE ANHYDRE. $C^8H^7O^3$.

C^8	600,00		60,75
H^7	87,50		8,86
O^3	300,00		30,39
	987,50		100,00

L'acide butyrique anhydre est liquide, incolore, très-mobile, d'une odeur qui se rapproche de celle de l'ananas. Sa densité, prise à 12°,5, est égale à 0,978. Il entre en ébullition à 190° ; la densité de sa vapeur est égale à 5,38. Il s'hydrate au contact de l'air humide et acquiert alors l'odeur nauséabonde de l'acide butyrique ordinaire. L'aniline le convertit en *butyranilide* $C^{20}H^{13}AzO^2$.

On obtient l'acide butyrique anhydre en distillant un mélange formé de 5 parties de chlorure de benzoyle et de 8 parties de butyrate de soude desséché. L'acide butyrique anhydre ainsi obtenu est rectifié sur du butyrate de soude, et soumis ensuite à une dernière distillation.

L'action de l'oxychlorure de phosphore sur le butyrate de soude donne également de l'acide butyrique anhydre : on fait tomber goutte à goutte 2 parties d'oxychlorure de phosphore sur 4 parties de butyrate de soude desséché, placé dans une cornue munie d'un récipient convenablement disposé pour être refroidi. Il se manifeste une réaction très-vive, qui s'affaiblit peu à peu. Lorsqu'elle paraît terminée, on chauffe la cornue, et l'acide butyrique anhydre distille. Cet acide doit être rectifié sur du butyrate de soude et distillé une seconde fois. Les parties qui bouillent à 190°, peuvent être considérées comme pures.

(GERHARDT.)

ACIDE BUTYRIQUE HYDRATÉ. $C^8H^7O^3,HO$.

C^8	600,00		54,54
H^7	87,50		7,95
O^3	300,00		27,27
HO	112,50		10,24
	1100,00		100,00

HISTORIQUE. — L'acide butyrique hydraté a été découvert, en 1814, par M. Chevreul, parmi les produits de la saponification du beurre. MM. Gélis et Pelouze ont, les premiers, produit artificiellement cet acide en soumettant à l'action prolongée des ferments, et particulièrement du caséum, un mélange de sucre de canne ou de glucose, d'eau et de carbonate de chaux.

PROPRIÉTÉS. — L'acide butyrique est incolore, d'une transparence parfaite, d'une odeur qui rappelle à la fois celle de l'acide acétique et du

beurre fort. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau, l'alcool et l'esprit de bois. Si l'on ajoute à sa solution aqueuse du chlorure de calcium, ou de l'acide chlorhydrique, l'acide butyrique s'en sépare et monte aussitôt à la surface du liquide.

L'acide butyrique a une saveur acide et brûlante; il attaque et désorganise la peau comme les acides les plus énergiques. Un froid de — 20° ne le congèle pas; il entre en ébullition vers 164°. Sa densité de vapeur est 3,09 : la formule $C^8H^7O^3,HO$ correspond à 4 volumes de vapeur d'acide butyrique. Il est à remarquer que la densité de vapeur de l'acide butyrique monohydraté, qui est 3,68 à 177°, diminue comme celle de l'acide acétique, avec l'élévation de température jusqu'à 260°, et qu'à partir de ce terme jusqu'à 330°, elle reste stationnaire.

(M. Cahours.)

La densité de l'acide butyrique concentré, prise à 15°, est 0,963. Les mélanges d'eau et d'acide butyrique présentent, relativement à leur densité, des phénomènes du même ordre que ceux qui ont été observés avec l'acide acétique. La densité n'augmente pas en proportion de l'eau, et un mélange de 3 équivalents d'eau et de 1 équivalent d'acide butyrique présente sensiblement la même densité que celle de l'acide monohydraté.

L'acide butyrique concentré dissout certains corps gras neutres, tels que le suif, l'axonge et les huiles fixes. (M. Barreswil.)

Le chlore agit facilement sur l'acide butyrique; il est absorbé en grande quantité par cet acide, et produit, indépendamment de l'acide chlorhydrique, plusieurs acides butyriques chlorés.

Le premier de ces acides chlorés est liquide et incolore, d'une odeur désagréable, analogue à celle de l'acide butyrique. Il a pour formule $C^8H^5Cl^2O^3,HO$. Sous la double influence d'un excès de chlore et de la radiation solaire, il donne naissance à un acide qui a pour composition $C^8HCl^4O^3,HO$, et qui cristallise en prismes à base rhomboïdale, fusibles à 140°.

L'acide sulfurique attaque à peine l'acide butyrique.

Sous l'influence prolongée de l'acide azotique concentré et bouillant, l'acide butyrique se convertit en acide succinique. (M. Dessaignes.)

Le perchlorure de phosphore transforme l'acide butyrique en *chlorure de butyryle* $C^8H^7O^2,Cl$. (Gerhardt.)

État naturel. — Mode de production. — L'acide butyrique existe dans la nature : les fruits du caroubier (M. Redtenbacher), de la saponaire, du tamarinier (M. Gorup-Besanez), le suc laiteux de l'arbre de la vache (M. R. F. Marchand) en renferment une certaine quantité.

Les réactions les plus différentes peuvent produire de l'acide butyrique hydraté. Cet acide se forme en effet :

1° Lorsqu'on chauffe le fromage, la fibrine, la gélatine avec un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique.

2° Quand on brûle le tabac : l'acide butyrique se retrouve dans la fumée à l'état de butyrate d'ammoniaque. (M. Zeise.)

3° Dans l'action de l'acide azotique sur l'acide oléique. (M. Redtendacher.)

4° Par la fermentation spontanée de la fibrine. (M. Wurtz.)

5° Lorsque le sucre ou le glucose sont mis en présence du caséum humide à la température de 30° environ : dans ce cas, la matière sucrée, après s'être d'abord convertie en acide lactique, dégage de l'eau, de l'acide carbonique, et se transforme en acide butyrique.

Toutes les matières neutres qui fournissent de l'acide lactique peuvent être employées pour préparer l'acide butyrique : on en obtient avec le sucre incristallisable, le sucre de raisin, le sucre cristallisable, la dextrine, la lactine, l'amidon et la gomme arabique. On peut employer indistinctement, comme ferments, le caséum et les diverses espèces de fromages du commerce, le gluten, la fibrine (la viande), etc. Plusieurs plantes qui renferment un ferment azoté et une matière gommeuse ou sucrée, lorsqu'elles sont mises en contact avec de l'eau et de la craie, donnent lieu à la formation d'une quantité plus ou moins considérable d'acide butyrique. La racine de guimauve, l'oignon de lis, les semences de coing, peuvent être employés à préparer cet acide. Les blés avariés, dans lesquels il s'est établi une longue fermentation, produisent de l'acide butyrique mêlé à de l'acide valérianique (M. le prince L. Bonaparte). L'eau qui a été distillée sur du fromage de Limbourg, contient un mélange d'acides butyrique, valérianique, caprique, caprylique et caproïque.

La fermentation spontanée du tartre brut donne aussi naissance à un mélange d'acides butyrique et acétique, ou, selon M. Nicklès, à un acide particulier dont la composition $C^{12}H^{12}O^8$ correspond à des équivalents égaux d'acides butyrique et acétique, et qui est identique avec l'acide métacétique.

Préparation. — L'acide butyrique, qu'on a pendant longtemps retiré des produits de la saponification du beurre, se prépare maintenant par la méthode de MM. Gélis et Pelouze.

On dissout dans l'eau 1 kilogramme de sucre d'amidon de manière à obtenir une liqueur marquant 8° à 10° à l'aréomètre de Baumé ; on y ajoute environ 500 grammes de craie et une quantité de fromage blanc ou de gluten représentant à l'état sec à peu près les 8 à 10 centièmes du poids du sucre. Le mélange est introduit dans un flacon et abandonné à lui-même dans un lieu chaud, la température étant de 20° à 40° : la liqueur ne tarde pas à perdre sa limpidité et à devenir visqueuse ; elle acquiert une odeur de lait aigri. Il s'en dégage des gaz presque entièrement formés d'acide carbonique ; des cristaux se forment peu à peu et nagent dans le liquide, et, leur volume venant à augmenter, tout le mélange se prend en masse. Dans cette première phase de l'opération, dont la durée peut varier beaucoup, mais qui est généralement terminée

au bout d'un mois, le produit dont la formation est la plus abondante, est l'acide lactique : la masse lactique dont il vient d'être question, est due presque uniquement à du lactate de chaux; aussi peut-on se servir de ce procédé pour préparer de grandes quantités d'acide lactique.

Dans la seconde période de la fermentation, le mélange reprend de la fluidité ; l'acide lactique se change en acide butyrique, en laissant dégager de l'acide carbonique et de l'hydrogène. Après un mois environ, tout dégagement de gaz cesse, et la dissolution ne contient plus pour ainsi dire que du butyrate de chaux. Une partie de ce sel trouble la transparence de la liqueur ou se dépose. A peine peut-on constater dans le mélange la présence d'une petite quantité d'acide acétique.

Pour extraire du butyrate de chaux l'acide butyrique monohydraté et pur, on décompose ce sel par l'acide chlorhydrique. Dans ce but, on délaye 1 kilogramme de butyrate de chaux dans 3 ou 4 kilogrammes d'eau à laquelle on ajoute 300 à 400 grammes d'acide chlorhydrique du commerce. On introduit ce mélange dans un appareil distillatoire, et on le soumet à l'ébullition que l'on maintient jusqu'à ce qu'on ait obtenu environ 1 kilogramme de liquide distillé : ce liquide est un mélange d'eau, d'acides butyrique et chlorhydrique, et d'une petite quantité d'acide acétique. On le met en contact avec du chlorure de calcium qui détermine la formation de deux liquides de densité différente. Celui qui se maintient à la partie supérieure, est de l'acide butyrique; on l'enlève avec une pipette ou bien on le décante : il est ensuite soumis à la distillation dans une cornue tubulée munie d'un thermomètre. Les premières parties qui passent à la distillation sont plus ou moins aqueuses; on s'en sert pour préparer des butyrates; on peut aussi les concentrer par une seconde distillation. Le point d'ébullition, d'abord peu élevé, monte assez rapidement vers 164°, où il se maintient stationnaire. C'est un indice que l'acide qui distille, est désormais concentré. On le recueille à part en poussant la distillation jusqu'à ce que la cornue ne contienne plus qu'une petite quantité d'acide mêlé d'un peu de matière colorante, de chlorure de calcium et de butyrate de chaux. L'acide, maintenu pendant quelques instants en ébullition, est ainsi débarrassé de quelques traces d'acide chlorhydrique; on le distille alors de nouveau et on l'obtient parfaitement pur.

BUTYRATES.

L'acide butyrique étant monobasique, les butyrates neutres ont pour formule générale : $MO,C^8H^7O^3$.

Les butyrates bien desséchés sont inodores; à l'état humide, ils répandent une odeur de beurre très-prononcée. Lorsqu'on les met à la surface de l'eau, ils manifestent un mouvement gyratoire.

La plupart des butyrates, soumis à la distillation, donnent de la *butyrone*.

Butyrate de potasse. $KO,C^8H^7O^3$ (desséché). — Ce sel est cristallin, déliquescent et soluble dans l'eau. Quand on le distille avec son poids d'acide arsénieux, il fournit une huile noirâtre qui contient de l'arsenic et dont l'odeur rappelle celle du cacodyle. (M. Wœhler.)

Butyrate de soude. $NaO,C^8H^7O^3$ (desséché). — Le butyrate de soude présente une grande analogie avec le sel précédent.

Butyrate de baryte. $BaO,C^8H^7O^3,2HO$ et $4HO$. — Le butyrate de baryte cristallise avec des quantités d'eau variables : une dissolution aqueuse de ce sel, saturée à froid, le dépose sous la forme de prismes aplatis, qui sont fusibles à 100° et contiennent 4 équivalents d'eau de cristallisation.

Le même sel s'obtient avec 2 équivalents d'eau par le refroidissement d'une dissolution aqueuse saturée à l'ébullition. (M. Chancel.)

Butyrate de strontiane. $StO,C^8H^7O^3$ (desséché). — Ce sel est cristallisable, fusible et soluble dans 3 parties d'eau froide.

Butyrate de chaux. $CaO,C^8H^7O^3$ (à 140°). — Le butyrate de chaux présente l'aspect d'aiguilles incolores, qui sont fusibles et perdent leur eau de cristallisation à 140°.

Ce sel est beaucoup plus soluble dans l'eau à froid qu'à une température élevée ; il se précipite presque en totalité lorsqu'on soumet à l'ébullition sa dissolution aqueuse.

Butyrate de magnésie. $MgO,C^8H^7O^3,5HO$. — Le butyrate de magnésie cristallise en lamelles brillantes, qui sont très-solubles dans l'eau et deviennent anhydres par la dessiccation.

Butyrate de peroxyde de fer. — Ce sel se produit quand on abandonne à lui-même, dans un flacon mal bouché, un mélange de gomme arabique, de fer, de sulfate de chaux et d'eau. Il est mélangé d'acétate et d'oxyde de fer. (M. Chevreul.)

Butyrate de zinc. $ZnO,C^8H^7O^3$ (desséché). — Le butyrate de zinc cristallise en paillettes incolores, d'un éclat nacré. Ce sel, soumis à l'action d'une chaleur graduellement croissante, fond à 100°, dégage ensuite des vapeurs acides, et finit par se sublimer en partie à l'état anhydre.

Le sel anhydre est blanc, gras au toucher, soluble à froid dans l'eau, et fusible à 110°.

La dissolution aqueuse de butyrate de zinc anhydre, portée à l'ébullition, perd de l'acide butyrique, et laisse déposer un sous-sel insoluble. (M. Larocque.)

Butyrate de plomb. $PbO,C^8H^7O^3$ (desséché). — L'aspect sous lequel se présente le butyrate de plomb varie avec la méthode qu'on a employée pour préparer ce sel.

Lorsqu'on traite de l'oxyde de plomb hydraté par une dissolution aqueuse d'acide butyrique, et qu'après avoir placé la liqueur filtrée au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentré, on recouvre le tout d'une cloche, le butyrate de plomb se dépose au bout de quelque temps en fines paillettes d'un éclat soyeux.

Le même sel se précipite à l'état huileux, quand on verse de l'acide butyrique dans une dissolution d'acétate de plomb.

Butyrate de plomb basique. $(PbO)^3,C^8H^7O^3$ (desséché). — Ce sous-sel est le précipité blanc que produisent les butyrates à base d'alcali dans le sous-acétate de plomb.

Butyrate de cuivre. $CuO,C^8H^7O^3,2HO$. — Le butyrate de cuivre est d'un vert foncé, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, d'où il cristallise en prismes obliques à base rhomboïdale. Ce sel, chauffé à 150°, se décompose en acide butyrique très-pur et monohydraté qui distille accompagné d'une certaine quantité de gaz, et en un résidu de cuivre métallique mêlé de charbon. 100 parties de butyrate de cuivre anhydre ($CuO,C^8H^7O^3$) donnent 60 parties d'acide butyrique monohydraté.

(M. CHANCEL.)

Butyrate de protoxyde de mercure. — Le butyrate de protoxyde de mercure est cristallin. On le prépare en mélangeant deux dissolutions, l'une de butyrate de potasse, l'autre d'azotate de protoxyde de mercure.

Butyrate d'argent. $AgO,C^8H^7O^3$. — Ce sel forme des lamelles brillantes, peu solubles dans l'eau. On l'obtient en précipitant l'azotate d'argent par le butyrate de potasse.

ÉTHER BUTYRIQUE. $C^{12}H^{12}O^4 = C^4H^5O,C^8H^7O^3$.

C^{12}	900,00		62,06
H^{12}	150,00		10,34
O^4	400,00		27,60
	1450,00		100,00

Parmi les propriétés les plus remarquables de l'acide butyrique, on peut surtout citer la facilité et la rapidité avec lesquelles cet acide produit de l'éther par son contact avec l'alcool et l'acide sulfurique. Lorsqu'on mêle, par exemple, 100 grammes d'acide butyrique avec 100 grammes d'alcool et 50 grammes d'acide sulfurique concentré, le mélange s'échauffe et se sépare immédiatement en deux liquides d'iné-

gale densité. Le plus léger est composé presque uniquement d'éther butyrique dont le poids est à peu près égal à celui de l'acide butyrique employé.

La présence d'une proportion d'eau, même considérable, n'apporte aucun obstacle à l'éthérification de l'acide butyrique, et l'acide sulfurique étendu de plus de son poids d'eau détermine, aussi bien que le même acide concentré, la production de l'éther butyrique dans un mélange d'alcool et d'acide butyrique.

L'intervention de l'acide sulfurique n'est pas indispensable à la formation de l'éther butyrique. Ce composé prend directement naissance par l'action de l'acide butyrique sur l'alcool, sous la seule influence de la chaleur.

Pour purifier l'éther butyrique, il suffit de le laver avec de l'eau et de le distiller sur du chlorure de calcium.

L'éther butyrique est liquide, incolore, mobile, très-inflammable, peu soluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et l'esprit de bois. Il bout vers 110°. Son odeur se rapproche de celle de l'ananas. Sa densité de vapeur est 4,04. La formule $C^4H^5O,C^8H^7O^3$ représente 4 volumes de vapeur d'éther butyrique.

BUTYRATE DE MÉTHYLÈNE. $C^2H^3O,C^8H^7O^3$.

C^{10}	750,00		58,82
H^{10}	125,00		9,80
O^4	400,00		31,38
	1275,00		100,00

Cet éther est liquide, incolore, inflammable, d'une odeur éthérée particulière; il bout à 102°. Sa densité de vapeur est 3,52. La formule $C^2H^3O,C^8H^7O^3$ représente 4 volumes de vapeur de butyrate de méthylène.

L'éther butyrique de l'esprit de bois se prépare avec la même facilité que celui de l'alcool.

BUTYRAMIDE. $C^8H^9AzO^2$.

C^8	600,00		55,17
H^9	112,50		10,34
Az	175,00		16,09
O^2	200,00		18,40
	1087,50		100,00

L'éther butyrique mêlé à l'ammoniaque liquide s'y dissout peu à peu par l'agitation : le mélange, réduit par l'évaporation au tiers de son volume primitif, donne par le refroidissement de larges lames incolores et transparentes de butyramide $C^8H^9AzO^2$. Cette substance ne diffère du butyrate d'ammoniaque $AzH^3,HO,C^8H^7O^3$, que par les éléments de

2 équivalents d'eau. Elle se comporte comme une amide. Les alcalis et les acides hydratés la transforment facilement en acide butyrique et en ammoniaque. (M. CHANCEL.)

BUTYRONITRILE. C^8H^7Az.

C^8	600,00		69,56
H^7	87,50		10,14
Az	175,00		20,30
	862,50		100,00

Cette substance, qu'on appelle aussi *cyanhydrate de métacétène*, est un liquide huileux, d'une odeur agréable, aromatique, rappelant un peu celle de l'essence d'amandes amères. Sa densité est 0,795. Il bout à 110°,5.

On l'obtient : 1° en distillant de la butyramide ou du butyrate d'ammoniaque avec de l'acide phosphorique anhydre ; 2° en faisant passer du butyrate d'ammoniaque sur de la chaux ou de la baryte à une température rouge ; 3° en traitant la butyramide par le perchlorure de phosphore.

BUTYRONE. $C^{14}H^{14}O^2$.

C^{14}	1050,00		73,68
H^{14}	175,00		12,28
O^2	200,00		14,04
	1425,00		100,00

Le butyrate de chaux se décompose par la chaleur en acide carbonique qui reste uni à la chaux, et en *butyrone* $C^{14}H^{14}O^2$. Cette substance est liquide, incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, d'une odeur pénétrante, d'une densité de 0,83. Elle entre en ébullition vers 144°. Sa densité de vapeur est 3,99. La formule $C^{14}H^{14}O^2$ correspond à 4 volumes de vapeur de butyrone. La butyrone est à l'acide butyrique comme l'acétone à l'acide acétique.

ACTION DE L'ACIDE VALÉRIQUE SUR LA GLYCÉRINE.

VALÉRINES. — PHOCÉNINES.

L'acide valérianique (qui paraît identique avec l'acide phocénique) forme, avec la glycérine, trois combinaisons neutres : la *monovalérine*, la *divalérine* et la *trivalérine*.

MONOVALÉRINE. — MONOPHOCÉNINE. $C^{16}H^{16}O^8 = C^{10}H^{10}O^4 + C^6H^8O^6 - 2HO$

La monovalérine s'obtient en chauffant à 200°, pendant trois heures, l'acide valérique monohydraté avec un excès de glycérine.

C'est un liquide neutre, huileux et odorant. La densité de la monovalérine est égale à 1,100 à 16°.

La monovalérine présente, en présence de l'eau, des phénomènes assez curieux : si l'on ajoute à 1 volume de monovalérine $\frac{1}{2}$ volume d'eau, le tout forme un mélange limpide; si l'on ajoute encore à ce mélange $\frac{1}{2}$ volume d'eau, la monovalérine se sépare en masse; 8 à 10 volumes d'eau produisent la même précipitation.

La monovalérine agitée, avec 100 fois son volume d'eau, entre en émulsion.

Traitée par l'acide chlorhydrique et l'alcool, elle se décompose à froid en quelques heures et donne naissance à de l'éther valérique et à de la glycérine. Il se produit de la monovalérine en faisant réagir l'acide chlorhydrique gazeux à 100° sur un mélange de glycérine et d'acide valérique.

Le corps ainsi produit renferme de la chlorhydrine.

DIVALÉRINE DIPHOCÉNINE. — $C^{26}H^{26}O^{12} = 2C^{10}H^{10}O^4 + C^6H^8O^6 - 2HO$.

La divalérine se prépare en chauffant à 275° un mélange de glycérine et d'acide valérique étendu d'un peu d'eau.

C'est un liquide neutre, huileux, d'une odeur désagréable d'huile de poisson, d'un goût amer et aromatique. Sa densité est égale à 1,059 à 16°. Refroidie à — 40°, il se fige, tout en demeurant transparent et demi-mou.

La divalérine se comporte avec l'eau de la manière suivante : 1 volume de divalérine et $\frac{1}{2}$ volume d'eau ne forment pas un mélange limpide; avec 8 à 10 volumes d'eau, il y a production d'une émulsion très-peu stable dont la divalérine se sépare en masse.

Traitée par la baryte, elle se décompose et reproduit l'acide valérique.

La divalérine, traitée à froid par l'acide chlorhydrique et l'alcool, fournit de l'éther valérique et de la glycérine.

L'éther valérique et la glycérine (un peu amère) ont encore été produits en chauffant à 100°, pendant soixante-trois heures, une dissolution de divalérine dans l'alcool.

L'éther valérique se forme même en abandonnant au contact de l'air, à la température ordinaire, un mélange de divalérine et d'alcool; dans ce mélange, placé en vase clos, il ne se produit qu'à l'état de traces, même après trois semaines.

L'eau, l'acide acétique et surtout l'acide chlorhydrique aqueux, chauffés à 100° pendant soixante-trois heures avec la divalérine, déterminent la régénération de l'acide valérique.

L'ammoniaque change lentement la divalérine en valéramide cristallisée.

Les valérines, au contact de l'air, s'acidifient sensiblement au bout de quelques semaines, en prenant l'odeur de l'acide valérique.

TRIVALÉRINE. — TRIPHOCÉNINE. $C^{36}H^{32}O^{12} = 3C^{10}H^{10}O^4 + C^6H^8O^6 - 6HO$.

La trivalérine s'obtient en chauffant à 220° pendant huit heures la divalérine avec huit à dix fois son poids d'acide valérianique.

C'est un liquide neutre, huileux, doué d'une odeur faible et désagréable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

La trivalérine, traitée à froid par l'alcool et l'acide chlorhydrique, fournit en deux jours de l'éther valérique et de la glycérine.

SUR L'IDENTITÉ DE LA PHOCÉNINE AVEC LES VALÉRINES ARTIFICIELLES.

L'acide valérianique ou phocénique, uni à la glycérine, constitue la phocénine, un des principes immédiats des huiles du dauphin.

La phocénine est liquide et possède une odeur propre avec une nuance éthérée ; elle est neutre et résoluble en acide phocénique et glycérine. Il suffit de distiller sa dissolution alcoolique pour déterminer la mise en liberté d'un peu d'acide phocénique. La phocénine, chauffée à 100° avec l'eau pendant quarante heures, s'acidifie légèrement ; chauffée dans les mêmes conditions avec l'acide chlorhydrique et l'eau, elle se décompose en acide et en glycérine qui reste dans les eaux mères ; abandonnée pendant quelques jours à la température ordinaire avec un mélange d'alcool et d'acide chlorhydrique, elle fournit de l'éther phocénique.

Ces diverses propriétés coïncident avec celles des valérines artificielles. En ce qui concerne la composition, la phocénine peut être regardée comme formée par des composés identiques avec les valérines artificielles. (M. Berthelot.)

LAUROSTÉARINE.

Cette substance a été extraite des baies de laurier par M. Marsson. Elle est contenue aussi dans le beurre de cacao et dans les fèves de pichurim.

La laurostéarine forme des aiguilles blanches, d'un éclat soyeux, fusibles vers 44°, peu solubles à froid dans l'alcool, assez solubles à chaud dans le même dissolvant et très-solubles dans l'éther.

La laurostéarine, soumise à la distillation, donne de l'acroléine. Elle se dédouble, sous l'influence des alcalis, en glycérine et en *acide laurostéarique*.

Pour retirer la laurostéarine des baies de laurier, on épuise ces baies par l'alcool bouillant. L'extrait alcoolique, filtré à chaud, dépose, en se refroidissant, des cristaux de laurostéarine impure. Cette substance est fondue au bain-marie, filtrée pour la séparer d'une matière résineuse, et soumise ensuite à des cristallisations répétées dans l'alcool. On l'obtient ainsi dans un état de pureté absolue.

ACIDE LAURIQUE OU LAUROSTÉARIQUE, $C^{24}H^{23}O^3,HO$

C^{24}	1800,00		72,00
H^{23}	287,50		11,50
O^3	300,00		12,00
HO	112,50		4,50
	2500,00		100,00

L'acide laurostéarique est cristallisable, d'une densité égale à 0,883. Il entre en fusion vers 43° et se dissout facilement dans l'alcool et l'éther.

L'acide laurostéarique, uni à la glycérine, constitue la partie la plus considérable du beurre de coco. On le trouve aussi dans le beurre de laurier et dans les fèves de pichurim. (M. Marsson.)

Pour obtenir l'acide laurostéarique, on traite la laurostéarine par une dissolution de potasse. Le savon ainsi produit est précipité par le sel marin dissous dans l'eau et décomposé à chaud par l'acide tartrique.

Les *laurostéarates* sont peu connus.

L'*éther laurostéarique* $C^4H^5O,C^{24}H^{23}O^3$ ressemble à une huile : il a une saveur fade et une odeur de fruit. Sa densité est 0,65 à 20°. Il cristallise à — 10° et distille sans altération vers 264°. Cet éther se prépare en faisant passer un courant de gaz acide chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide laurostéarique. Si l'on ajoute de l'eau à la liqueur, l'éther s'en sépare; on le lave d'abord avec de l'eau légèrement alcaline, puis avec de l'eau pure, et on le dessèche sur du chlorure de calcium.

MYRISTINE.

La myristine, qui peut être extraite de l'huile de muscade à l'aide de la compression dans du papier non collé, de dissolutions et de cristallisations réitérées dans l'éther, est cristallisable, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther bouillants. Elle fond à 31° et s'altère par la distillation.

Les alcalis hydratés convertissent la myristine en glycérine et en *acide myristique*. La même transformation s'opère lorsqu'on fait digérer au bain-marie la myristine avec une dissolution de sous-acétate de plomb. (M. Playfair.)

ACIDE MYRISTIQUE, $C^{28}H^{27}O^3,HO$.

C^{28}	2100,00		73,68
H^{27}	337,50		11,84
O^3	300,00		10,52
HO	112,50		3,96
	2850,00		100,00

Cet acide forme des cristaux blancs, soyeux, insolubles dans l'eau,

peu solubles dans l'alcool froid, très-solubles dans ce liquide bouillant, fusibles à 43°. Ils ne peuvent être distillés sans éprouver une altération partielle.

On obtient l'acide myristique en saponifiant la myristine par la potasse et en décomposant à chaud le savon de myristine par l'acide chlorhydrique. L'acide myristique se sépare sous la forme d'une huile incolore qui se prend par le refroidissement en une masse cristalline. On le lave avec de l'eau bouillante pour enlever l'acide chlorhydrique dont il est imprégné.

Les *myristates* ont pour formule $MO,C^{28}H^{27}O^3$.

Le *myristate de potasse* est cristallin, très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Pour l'obtenir, on chauffe l'acide myristique avec une dissolution concentrée de carbonate de potasse; on évapore la liqueur à sec et l'on reprend le résidu par l'alcool.

Le myristate de potasse, traité à une douce chaleur par l'oxychlorure de phosphore, donne de l'*acide myristique anhydre* $C^{28}H^{27}O^3$, qui présente l'aspect d'une masse solide, offrant quelques traces de cristallisation.

(MM. Chiozza et Malerba.)

Les *myristates de baryte* et *de chaux* sont des précipités blancs, fort peu solubles dans l'eau et dans l'alcool. Le sel de chaux, soumis à la distillation, donne la *myristone* $C^{54}H^{54}O^2$, matière cristalline, incolore, inodore et fusible à 75°. (M. Overbeck.)

Le *myristate d'argent* est blanc, cristallisable, insoluble dans l'eau et très-soluble dans l'ammoniaque.

L'*éther myristique* $C^4H^5O,C^{28}H^{27}O^3$ est liquide, huileux, transparent, faiblement coloré en jaune, d'une densité égale à 0,864. Il est très-soluble à chaud dans l'alcool et dans l'éther. On le prépare en faisant passer du gaz chlorhydrique à travers une dissolution alcoolique d'éther myristique, et en versant dans le mélange de l'eau qui en sépare l'acide myristique.

ANAMIRTINE. — ACIDE ANAMIRTIQUE.

La coque du Levant contient une matière grasse particulière, fusible à 36°, qui se dépose de sa dissolution dans l'éther bouillant en groupes cristallins dendritiques. Cette matière, désignée sous le nom d'*anamirtine*, donne, sous l'influence des alcalis hydratés, de la glycérine et de l'*acide anamirtique*. L'anamirtine est mêlée, dans l'huile de coque du Levant, à une huile liquide qui paraît contenir de l'oléine, car elle fournit de l'acide sébacique et de l'acroléine par la distillation.

L'acide anamirtique $C^{35}H^{34}O^3,HO$ cristallise en aiguilles fines, d'un éclat nacré, fusibles à 68°. Sa dissolution alcoolique, traitée par l'acide chlorhydrique, produit un éther solide, fusible à 32°, d'une saveur butyreuse.

L'*éther anamirtique* $C^4H^5O,C^{35}H^{34}O^3$ est volatil; mais il se décompose en partie par la distillation.

ACTION DE L'ACIDE PALMITIQUE SUR LA GLYCÉRINE.

PALMITINES.

L'acide palmitique forme avec la glycérine trois combinaisons neutres analogues à celles que produit l'acide stéarique, qui peuvent être obtenues dans les mêmes conditions : la *monopalmitine*, la *dipalmitine* et la *tripalmitine*.

MONOPALMITINE. $C^{38}H^{36}O^8 = C^{32}H^{32}O^4 + C^6H^8O^6 - 2HO$.

La monopalmitine s'obtient en chauffant à 200°, pendant vingt-quatre heures, un mélange de glycérine et d'acide palmitique. Elle est purifiée par la chaux et l'éther comme les stéarines. C'est une matière neutre, blanche, cristallisant dans l'éther en aiguilles et en prismes microscopiques, courts généralement, biréfringents, groupés autour d'un centre commun, et assez semblables à la monomargarine. Après avoir été fondue, elle présente l'aspect de la cire.

A la température ordinaire, il se forme des traces de monopalmitine ou d'un corps analogue.

La monopalmitine fond à 58° et se solidifie à 45° ; cristallisée dans l'éther et séchée dans le vide, elle peut ne fondre qu'à 61°. Elle présente, dans son point de fusion, les mêmes anomalies que la monomargarine, mais à un degré moins marqué.

Soumise à l'action de la chaleur, elle se comporte de même (volatilité dans le vide barométrique ; à l'air et dans un tube, production d'acroléine; sur une lame de platine, combustion sans résidu).

Traitée par l'oxyde de plomb à 100°, elle régénère de la glycérine et de l'acide palmitique fusible à 61°.

La monopalmitine, maintenue pendant cent six heures à 100° avec de l'alcool mêlé d'acide acétique, se décompose en partie et met en liberté de la glycérine.

DIPALMITINE. $C^{70}H^{70}O^{12} = 2C^{32}H^{32}O^4 + C^6H^8O^6 - 2HO$.

La dipalmitine s'obtient en chauffant à 100°, pendant cent quatorze heures, un mélange de glycérine et d'acide palmitique ; elle est purifiée par la chaux et l'éther.

Elle est neutre ; elle cristallise sous le microscope en tables minces et en aiguilles. Après avoir été fondue, elle présente une apparence cireuse.

Elle fond à 59° et se solidifie à 51°.

Chauffée dans un tube, elle donne de l'acroléine ; sur une lame de platine, elle brûle sans résidu.

L'oxyde de plomb la saponifie et reproduit de l'acide palmitique fusible à 61° et de la glycérine.

TRIPALMITINE. $C^{102}H^{98}O^{12} = 3C^{32}H^{32}O^4 + C^6H^8O^6 - 6HO$.

La tripalmitine s'obtient en chauffant à 250° pendant huit heures la monopalmitine en présence de huit à dix fois son poids d'acide palmitique. Elle est purifiée par la chaux et l'éther. Elle est neutre.

La tripalmitine fond à 60° et se solidifie à 46° en une masse cireuse.

Traitée par l'oxyde de plomb, elle reproduit de la glycérine et de l'acide palmitique.

PALMITINE NATURELLE.

La palmitine, qui est la partie constituante principale de l'huile de palme, est cristallisable, peu soluble dans l'alcool et soluble en toutes proportions dans l'éther. Elle présente trois points de fusion différents, 46°, 61°,7, 62°,8, qui correspondent, comme ceux de la stéarine, à trois modifications physiques distinctes (M. Duffy). Elle se solidifie à 45°,5.

La palmitine se rencontre non-seulement dans l'huile de palme (M. Fremy), mais encore dans la cire du Japon (M. Sthamer), dans la graisse humaine (M. Heintz) et dans les grains de café (M. Rochleder).

Pour retirer la palmitine de l'huile de palme, il faut exprimer cette huile, laver le résidu avec de l'alcool bouillant et purifier ce résidu par des cristallisations successives dans l'éther.

SUR L'IDENTITÉ DE LA PALMITINE NATURELLE AVEC LES PALMITINES ARTIFICIELLES.

L'acide palmitique, uni à la glycérine, forme la palmitine naturelle.

Ce composé, longtemps désigné sous le nom de *margarine*, se trouve dans l'huile d'olive, dans l'huile de palme et dans diverses huiles végétales. Extrait de l'huile de palme, il se présente, d'après les observations concordantes de MM. Pelouze et Boudet d'une part, de M. Stenhouse de l'autre, comme un principe d'une pureté absolue, c'est-à-dire comme reproduisant par saponification la glycérine et l'acide palmitique pur.

Les propriétés physiques de la palmitine naturelle : fusion, aspect cristallin, faible solubilité dans l'éther froid, et surtout point de fusion (61°,5) et de solidification (45°,5), sont les mêmes que celles de la tripalmitine artificielle.

Les propriétés chimiques du principe naturel coïncident également avec celles des palmitines artificielles. C'est de même un corps neutre, transformable par une saponification prolongée en glycérine et en acide palmitique pur, fusible à 61°. Elle résiste de même à une action de quelques minutes exercée à 100° par la chaux éteinte; elle ne s'unit pas plus à cet alcali dans ces conditions que les palmitines artificielles. Elle est décomposée de même à 100°, après cent six heures de contact, par l'acide acétique mêlé d'alcool, et régénère de la glycérine, sans qu'il paraisse

se former d'acétine. Cette réaction distingue les palmitines des stéarines, qui sont plus stables. D'après ces faits, les palmitines, soit naturelles, soit artificielles, jouissent des mêmes propriétés, se décomposent de la même manière, et résistent aux mêmes agents ; dans ces divers corps, la glycérine est donc unie à l'acide palmitique par une affinité toute pareille.

La composition de la palmitine naturelle répond à la tripalmitine. Ces deux corps peuvent donc être regardés comme identiques.

ACIDE PALMITIQUE. $C^{32}H^{31}O^3,HO$.

C^{32}	2400,00		75,00
H^{31}	387,50		12,10
O^3	300,00		9,37
HO	112,50		3,53
	3200,00		100,00

Cet acide a été découvert il y a quelques années dans le savon d'huile de palme, dont il constitue la plus grande partie (M. FREMY). Il est identique avec l'acide éthalique, et très-probablement aussi avec l'acide qui prend naissance quand on traite par la potasse fondue plusieurs corps gras, et particulièrement les acides oléique et élaïdique.

L'acide palmitique pur fond à 58°. La distillation l'altère légèrement ; elle abaisse son point de fusion, mais on retrouve la plus grande partie de cet acide en le faisant cristalliser dans l'alcool.

L'acide palmitique se dépose, d'une dissolution alcoolique, en paillettes brillantes qui ressemblent à celles produites par l'acide margarique. Le chlore l'altère en formant de l'acide chlorhydrique et divers acides gras chlorés. L'acide palmitique impur, tel qu'on l'obtient directement en décomposant le savon d'huile de palme par un acide, contient, indépendamment de l'acide palmitique et d'un acide liquide, un acide volatil, fusible à 51°, complétement inaltérable par l'acide azotique, et qui a pour formule $C^{31}H^{30}O^3,HO$. La composition de cet acide (*acide palmitonique*) a été confirmée par les analyses de plusieurs sels et de l'éther palmitonique. (M. SCHWARTZ.)

Lorsqu'on expose pendant longtemps au contact de l'air l'acide palmitique à une température de 250° à 300°, 1 équivalent de carbone et 1 équivalent d'hydrogène se dégagent à l'état d'acide carbonique et d'eau, et il se produit de l'acide palmitonique :

$$\underbrace{C^{32}H^{32}O^4}_{\text{Acide palmitique.}} + O^3 = CO^2 + HO + \underbrace{C^{31}H^{30}O^4}_{\text{Acide palmitonique.}}$$

(M. SCHWARTZ.)

On prépare l'acide palmitique en décomposant par l'acide chlorhydrique

le savon d'huile de palme. L'acide palmitique, ainsi obtenu, doit être purifié par des cristallisations successives dans l'alcool.

PALMITATES.

L'acide palmitique étant monobasique, les palmitates neutres ont pour formule générale $MO,C^{33}H^{31}O^3$.

Les palmitates de potasse, de soude et d'ammoniaque sont solubles ; tous les autres sels formés par l'acide palmitique sont insolubles dans l'eau.

Les palmitates à base d'alcali se préparent directement en saturant l'acide palmitique par la potasse, la soude ou l'ammoniaque. Les autres palmitates se produisent par double décomposition.

Palmitate de potasse. $KO,C^{32}H^{31}O^3$. — Ce sel est blanc, cristallisable, fusible, soluble dans une petite quantité d'eau, dans l'alcool, et insoluble dans l'éther. Un excès d'eau le décompose facilement.

Palmitate de soude. $NaO,C^{32}H^{31}O^3$. — Le palmitate de soude est blanc, soluble dans l'alcool et dans une petite quantité d'eau.

Les *palmitates de baryte* et *de magnésie* sont blancs et insolubles.

Palmitate de cuivre. $CuO,C^{32}H^{31}O^3$. — Ce sel est pulvérulent, d'un bleu verdâtre, fusible et facilement décomposable par l'action de la chaleur.

Palmitate de plomb. $PbO,C^{32}H^{31}O^3$. — Le palmitate de plomb est blanc, cristallin, fusible vers 115°.

Palmitate d'argent. $AgO,C^{32}H^{31}O^3$. — Ce sel est blanc et amorphe ; la lumière l'altère difficilement.

ÉTHER PALMITIQUE. $C^{36}H^{36}O^4 = C^4H^5O,C^{32}H^{31}O^3$.

C^{36}	2700,00		76,05
H^{36}	450,00		12,67
O^4	400,00		11,28
	3550,00		100,00

L'éther palmitique est solide, cristallisable, fusible à 24°,2, soluble dans l'alcool. On l'obtient en faisant passer un courant de gaz acide chlorhydrique dans une dissolution saturée d'acide palmitique dans l'alcool. (M. Fremy.)

ÉTHER AMYLPALMITIQUE. — PALMITATE D'OXYDE D'AMYLE.

$C^{42}H^{42}O^4 = C^{10}H^{11}O,C^{32}H^{31}O^3$.

C^{42}.....	3150,00	.....	77,30
H^{42}.....	525,00	.....	12,88
O^4.....	400,00	.....	9,82
	4075,00		100,00

Le palmitate d'oxyde d'amyle, ou éther palmitique de l'alcool amylique, est solide, très-mou et fusible à 13°,5. On le prépare comme l'éther palmitique de l'alcool ordinaire. (M. Duffy.)

ACTION DE L'ACIDE ARACHIQUE SUR LA GLYCÉRINE.

ARACHINES.

L'acide arachique se comporte vis-à-vis de la glycérine comme l'acide stéarique, et forme, dans des conditions analogues, trois combinaisons neutres semblables aux stéarines :

$$C^{46}H^{46}O^8 = C^{40}H^{40}O^4 + C^6H^8O^6 - 2HO.$$
$$C^{86}H^{86}O^{12} = 2C^{40}H^{40}O^4 + C^6H^8O^6 - 2HO.$$
$$C^{126}H^{122}O^{12} = 3C^{40}H^{40}O^4 + C^6H^8O^6 - 6HO.$$

MONOARACHINE. $C^{46}H^{46}O^8$.

La monoarachine s'obtient en chauffant l'acide arachique avec la glycérine pendant huit heures à 180°. Elle est isolée et purifiée par la chaux et l'éther. C'est une matière neutre, blanche, presque insoluble dans l'éther froid, peu soluble dans l'éther bouillant; elle se dépose de cette dernière dissolution en fines granulations. Fondue, elle présente l'aspect de la cire.

DIARACHINE. $C^{86}H^{86}O^{12}$.

La diarachine s'obtient :

1° En chauffant la glycérine et l'acide arachique entre 200° et 230° pendant six heures.

2° En chauffant la monoarachine et l'acide arachique avec une trace d'eau, entre 200° et 230°, pendant huit heures.

Elle se présente avec l'aspect d'une matière neutre, presque insoluble dans l'éther froid, très-peu soluble dans l'éther chaud : elle s'en sépare sous forme de grains excessivement fins, dont la nature cristallisée n'est pas évidente. La diarachine est plus soluble dans le sulfure de carbone que dans l'éther; la diarachine fond vers 75°. Elle se volatilise presque entièrement par la chaleur, et brûle avec une flamme blanche et sans laisser de cendres.

Chauffée à 100° pendant soixante-dix heures avec de la chaux éteinte, la diarachine se saponifie complétement et régénère la glycérine et l'acide arachique.

TRIARACHINE. $C^{126}H^{122}O^{12}$.

La triarachine s'obtient en faisant fondre la diarachine avec 15 à 20 fois son poids d'acide arachique; le mélange parfaitement sec est introduit dans un tube et chauffé entre 200° et 220° pendant huit à dix heures. La triarachine peut être extraite et purifiée par la chaux et l'éther. C'est une matière neutre, analogue aux deux précédentes et très-peu soluble dans l'éther. (M. BERTHELOT.)

ACIDE ARACHIQUE. $C^{40}H^{40}O^4$.

L'huile d'arachide, saponifiée par la soude, donne un savon blanc et inodore qui, traité par l'acide chlorhydrique, isole des acides gras que l'on fait digérer avec 5 à 6 fois leur volume d'alcool froid. Le résidu solide, convenablement exprimé, est soluble dans 20 fois son poids d'alcool bouillant. La dissolution refroidie laisse déposer des lamelles cristallines d'acide arachique.

L'acide arachique cristallise en paillettes nacrées. Il fond à 75° et se prend à 73°,5 en une masse cristalline rayonnée.

Fort soluble dans l'alcool froid, il se dissout facilement dans l'alcool bouillant et dans l'éther. (MM. GÖSSMANN et SCHEVEN.)

ARACHATE DE POTASSE. $KO,C^{40}H^{39}O^3$.

L'arachate de potasse se prépare en faisant bouillir pendant longtemps l'acide arachique avec une solution concentrée de potasse; la liqueur est évaporée à siccité, et la masse alcaline qui en résulte, est soumise pendant quelque temps à l'action de l'acide carbonique jusqu'à ce que la potasse en excès soit transformée en carbonate que l'on épuise ensuite par l'alcool à 75° centigrades. Plusieurs cristallisations le purifient suffisamment.

L'arachate de potasse est cristallin, soluble dans l'alcool et dans 15 fois son poids d'eau bouillante.

L'addition de 30 à 40 fois son volume d'eau à sa solution aqueuse sépare des paillettes brillantes d'arachate acide de potasse.

L'arachate de soude, préparé comme le sel de potasse, possède des propriétés analogues.

ARACHATE D'AMMONIAQUE. $AzH^4O,C^{40}H^{39}O^3$.

Une solution alcoolique chaude d'acide arachique, sursaturée par l'ammoniaque, donne, par le refroidissement, un dépôt abondant d'arachate d'ammoniaque cristallisé sous forme d'aiguilles.

Ce sel constitue après sa dessiccation une poudre cristalline légère. Il perd de l'ammoniaque par l'exposition à l'air.

ARACHATE DE MAGNÉSIE. $MgO,C^{40}H^{39}O^3$.

L'arachate de magnésie s'obtient en mélangeant une solution alcoolique d'arachate d'ammoniaque avec une solution alcoolique d'acétate de magnésie saturée à froid et portant le mélange à l'ébullition pour redissoudre le précipité formé d'abord. Ce sel se dépose par le refroidissement en petits prismes groupés en étoiles. Purifié par une nouvelle cristallisation, il se présente sous la forme d'une poudre cristalline, légère, difficilement soluble dans l'alcool et insoluble dans l'eau.

Les sels de chaux, de baryte et de strontiane, peuvent être préparés comme le sel magnésien. Ils forment des poudres cristallines, moins solubles que ce dernier sel.

ARACHATE DE CUIVRE. $CuO,C^{40}H^{39}O^3$.

L'arachate de cuivre, préparé par double décomposition au moyen de solutions alcooliques d'arachate d'ammoniaque et d'acétate de cuivre, se présente sous la forme d'un précipité bleu-verdâtre qui devient peu à peu cristallin.

ARACHATE D'ARGENT. $AgO,C^{40}H^{39}O^3$.

L'arachate d'argent, préparé comme le sel précédent, se dissout complétement dans l'alcool bouillant, et se dépose par le refroidissement en prismes brillants et inaltérables à la lumière.

ÉTHER ARACHIQUE. $C^4H^5O,C^{40}H^{39}O^3$.

L'éther arachique s'obtient, en faisant passer un courant de gaz chlorhydrique dans une solution d'acide arachique dans l'alcool absolu. Il se sépare à la fin de l'opération sous forme de gouttelettes oléagineuses.

ARACHAMIDE. $C^{40}H^{41}AzO^2$.

L'arachamide se produit par l'action directe de l'ammoniaque sur l'huile d'arachide. Cette huile est mêlée avec de l'alcool saturé d'ammoniaque, et le mélange est abandonné à lui-même pendant quelques semaines et agité à plusieurs reprises. Au bout de ce temps, il est de nouveau saturé d'ammoniaque. L'action une fois terminée, l'ammoniaque et l'alcool sont chassés à une douce chaleur. Le résidu, refroidi et solidifié, est exprimé, puis purifié par plusieurs cristallisations successives dans l'alcool.

Cette amide se dissout assez facilement dans l'alcool à 95° centigrades,

et se dépose par le refroidissement en prismes groupés en étoiles, fusibles à 98° ou 99°. (MM. Gössmann et Scheven.)

ACIDE HYPOGÉIQUE. $C^{32}H^{30}O^4$.

L'huile d'arachide renferme encore un autre acide gras de la série de l'acide oléique, qui peut être isolé de la manière suivante :

Les acides gras, séparés du savon de soude, sont fondus à plusieurs reprises avec de l'eau et dissous dans l'alcool. La solution est précipitée par l'acétate de magnésie et l'ammoniaque, et la liqueur filtrée est traitée par un excès d'acétate de plomb et d'ammoniaque. Le précipité formé est épuisé complétement par l'éther. La solution éthérée est décomposée par l'acide chlorhydrique étendu, filtrée à l'abri du contact de l'air et agitée avec de l'eau privée d'air, séparée de nouveau et concentrée par la distillation ; elle laisse déposer à une basse température des cristaux d'acide hypogéique.

Cet acide forme à l'état de pureté des aiguilles groupées en étoiles, très-solubles dans l'alcool et dans l'éther, fusibles de 34° à 36° et rancissant facilement à l'air. (MM. Gössmann et Scheven.)

ACTION DE L'ACIDE STÉARIQUE SUR LA GLYCÉRINE.

STÉARINES.

L'acide stéarique fusible à 70°, préparé par la méthode de M. Chevreul, forme avec la glycérine trois combinaisons neutres : la *monostéarine*, la *distéarine* et la *tristéarine ;* cette dernière, identique avec la stéarine naturelle.

MONOSTÉARINE. $C^{42}H^{42}O^8 = C^{36}H^{36}O^4 + C^6H^8O^6 - 2HO$.

La monostéarine s'obtient en chauffant à 200°, pendant trente-six heures, dans un tube fermé à la lampe, des parties égales de glycérine et d'acide stéarique. La glycérine et l'acide stéarique demeurent superposés, sans qu'il paraisse y avoir à aucun moment une dissolution réciproque. La matière neutre produite est également insoluble dans la glycérine. Après le refroidissement, on ouvre le tube, dans lequel aucun gaz ne s'est développé, et l'on sépare la couche solide qui surnage l'excès de glycérine. Cette couche est fondue dans un ballon avec un peu d'éther, puis de la chaux éteinte, pour séparer l'acide stéarique non combiné ; le mélange, après avoir été maintenu pendant un quart d'heure à 100°, est épuisé par l'éther bouillant.

Il se forme ainsi une matière neutre, blanche, très-peu soluble dans l'éther froid, cristallisant en très-petites aiguilles biréfringentes. Ces aiguilles microscopiques se groupent d'ordinaire en grains arrondis.

La monostéarine fond à 61° et se solidifie à 60° en formant une masse dure et cassante, semblable à de la cire.

La monostéarine distille sans s'altérer dans le vide barométrique. Chauffée à l'air libre dans un tube fermé par un bout, elle se décompose avec production d'acroléine. Sur une lame de platine, elle commence par se volatiliser, puis elle jaunit peu à peu, prend feu, et brûle avec une flamme blanche, très-éclairante. Elle laisse ainsi un charbon qui brûle aisément et sans résidu.

Traitée par l'oxyde de plomb à 100°, elle se saponifie en quelques heures, et donne de la glycérine et de l'acide stéarique fusible à 70°. Le poids de la glycérine ainsi reproduite monte presque au quart du poids de la monostéarine; la formule indique 26 pour 100.

La saponification en vase clos et l'évaporation dans le vide sont nécessaires, en raison de la volatilité de la glycérine.

La monostéarine, maintenue pendant cent six heures, dans un tube fermé, en contact à 100° avec l'acide chlorhydrique en dissolution aqueuse concentrée, se dédouble presque entièrement en glycérine, qui se retrouve dans les eaux mères, et en acide stéarique. Cet acide fond à 69° sans avoir besoin de subir aucune autre purification ; traité par la chaux et l'éther, il fournit une trace presque insensible de matière neutre liquide, formée surtout de chlorhydrine : ce corps résulte d'une double décomposition, d'ailleurs très-accessoire, entre l'acide chlorhydrique et la monostéarine. Le phénomène dominant, c'est l'action catalytique exercée par l'acide chlorhydrique agissant par sa seule présence sur le corps gras.

L'acide acétique, mêlé d'alcool, ne décompose pas la monostéarine après cent six heures de contact à 100°.

La glycérine, ainsi formée par dédoublement sous l'influence de l'acide chlorhydrique, retient assez opiniâtrément les dernières traces de cet acide. Pour l'isoler avec ses caractères, il faut évaporer les eaux mères au bain-marie, jusqu'à consistance de sirop, puis faire bouillir avec de l'eau après avoir ajouté un peu d'oxyde d'argent. Le liquide obtenu par filtration, évaporé au bain-marie, fournit la glycérine avec tous ses caractères. Si l'on a saponifié par l'oxyde de plomb, on constate de plus la dissolution d'une partie de cet oxyde dans la glycérine.

La monostéarine, ou une matière analogue, se forme en abandonnant à la température ordinaire, pendant trois mois, un mélange de glycérine et d'acide stéarique contenu dans un tube fermé à la lampe. Il se forme, dans ces conditions et par les traitements indiqués, des traces de matière grasse neutre cristallisée.

Un composé analogue se produit en saturant à 100° par l'acide chlorhydrique gazeux le mélange de glycérine sirupeuse et d'acide stéarique; mais le composé neutre ainsi produit, purifié par la chaux et l'éther, fond à 28°, après quelques cristallisations; il est allié avec de la chlorhydrine qu'on ne saurait en séparer.

DISTÉARINE. $C^{78}H^{78}O^{12} = 2C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 2HO.$

La distéarine s'obtient :

1° En maintenant à 100°, pendant cent quatorze heures, un mélange de parties égales de glycérine et d'acide stéarique.

2° En chauffant ce mélange à 275° pendant sept heures.

3° En chauffant à 260°, pendant trois heures, 1 partie de monostéarine et 3 parties d'acide stéarique.

4° En chauffant à 100°, pendant vingt-deux heures, la stéarine naturelle avec un excès de glycérine.

Dans tous les cas, la purification se fait par la chaux et l'éther, comme il a été dit plus haut.

La distéarine préparée par le premier procédé est une matière neutre, blanche, cristallisant sous le microscope en lamelles obliques, aplaties, biréfringentes. Elle fond à 58° et se solidifie à 55° en une masse dure et cassante, semblable à la cire.

Chauffée dans un tube, elle donne de l'acroléine. A l'air libre, elle brûle sans résidu avec une flamme blanche très-éclairante.

Traitée par l'oxyde de plomb à 100°, elle donne de la glycérine et de l'acide stéarique fusible à 70°.

TRISTÉARINE. $C^{114}H^{110}O^{12} = 3C^{36}H^{36}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 6HO.$

La tristéarine s'obtient en chauffant la monostéarine à 270° pendant trois heures avec quinze ou vingt fois son poids d'acide stéarique.

Il se produit une élimination d'eau qui se condense à la partie supérieure du tube. La combinaison ne se produit pas par simple fusion ; elle exige le concours du temps. Ce corps, purifié par la chaux et l'éther, comme les autres stéarines, est neutre et semblable à la stéarine naturelle.

STÉARINE NATURELLE.

PROPRIÉTÉS. — La stéarine est blanche, inodore, insipide, très-combustible et insoluble dans l'eau. L'alcool bouillant en dissout environ le septième de son poids et en laisse déposer la plus grande partie par le refroidissement. Elle est beaucoup plus soluble dans l'éther bouillant ; mais ce liquide, lorsqu'il est froid, n'en retient en dissolution qu'une proportion très-faible.

Dans les conditions ordinaires, la stéarine fond à 62° ; mais ce point de fusion peut varier d'une manière remarquable :

1° La stéarine, chauffée à 2° seulement au-dessus de son point de fusion, se concrète par le refroidissement à la température de 61°.

2° Portée à la température de 66°, puis abandonnée au refroidissement, la stéarine se solidifie déjà à 51° et peut alors fondre à 53°. Si, après avoir laissé prendre en masse une stéarine fusible à 53°, on cherche

à la liquéfier par l'action de la chaleur, il faut employer de nouveau une température de 63°.

3° La stéarine qui a été chauffée à 2° au-dessus de son point de fusion, et qui s'est solidifiée à 61°, n'entre plus en fusion qu'à 66°,5.

On peut donc admettre que la stéarine se présente sous trois modifications physiques distinctes : une modification α, fusible à 51°; une modification β, qui fond à 63°, et une modification γ, qui se liquéfie à 66°,5. Du reste, cette division semble justifiée par les différences qui existent entre les densités des trois modifications :

Température au moment de l'expérience.	Densités des trois modifications		
	α.	β.	γ.
15°.	0,986	1,010	1,017

(M. Duffy.)

Soumise à la distillation, la stéarine se décompose en produisant de l'acide margarique, de la margarone et divers carbures d'hydrogène. Elle ne laisse qu'un très-léger résidu de charbon.

Le chlore et le brome attaquent la stéarine, et donnent naissance à des composés chlorés ou bromés dérivés par substitution. (M. Lefort.)

Les bases, et particulièrement la potasse, la soude et la chaux, décomposent la stéarine, en présence de l'eau et à l'aide d'une ébullition prolongée. Cette réaction, connue sous le nom de *saponification*, produit de la glycérine hydratée et un stéarate alcalin : le poids de l'acide stéarique libre, après son élimination du savon par un acide, ajouté à celui de la glycérine, surpasse d'une proportion notable le poids de la matière grasse soumise à l'action de l'alcali hydraté. Cette augmentation de poids se manifeste dans la saponification de toutes les matières grasses neutres. Ainsi 100 parties de stéarine donnent 102,6 parties d'un mélange qui contient 94,6 d'acide stéarique et 8 parties de glycérine. L'augmentation de poids est due à la fixation des éléments de l'eau. (M. Chevreul.)

La saponification de la stéarine peut être représentée par la formule suivante :

$$\underbrace{C^{68}H^{66}O^5,C^5H^4O^3}_{\text{Stéarine.}} + 2HO = \underbrace{C^{68}H^{66}O^5,2HO}_{\text{Acide stéarique hydraté.}} + \underbrace{C^3H^4O^3.}_{\text{Glycérine.}}$$

Mais comme l'acide stéarique est bibasique, on pourrait considérer la stéarine elle-même comme un stéarate dans lequel 2 équivalents de base sont remplacés par 1 équivalent de glycérine anhydre $C^3H^3O^2$ et par 1 équivalent d'eau HO. La stéarine $C^{68}H^{66}O^5,C^3H^3O^2,HO$ viendrait donc se placer à côté des éthers composés et de l'éther stéarique même. En représentant l'acide stéarique par ST, on aurait :

La stéarine	$C^3H^3O^2,HO,ST.$
L'éther stéarique	$C^4H^5O,HO,ST.$
La stéarine de méthylène.....	C^2H^3O,HO,ST
Les stéarates acides.....	$MO,HO,ST.$

Dans cette hypothèse, les alcalis agiraient sur la stéarine en s'emparant de l'acide anhydre qu'elle contient et en hydratant la glycérine. Le savon, décomposé ensuite par un acide, donnerait 1 équivalent d'acide stéarique hydraté : $C^{68}H^{66}O^5,2HO$.

En résumé, la saponification de la stéarine, en supposant qu'elle pût s'effectuer par la simple action de l'eau, devrait être exprimée par l'équation suivante, dans laquelle ST représente 1 équivalent d'acide stéarique anhydre $C^{68}H^{66}O^5$, et GL 1 équivalent de glycérine également anhydre $C^3H^3O^2$:

$$\underbrace{ST,GL}_{\text{Stéarine.}} + HO + 2HO = \underbrace{ST,2HO}_{\text{Acide stéarique hydraté.}} + \underbrace{GL,HO}_{\text{Glycérine.}}$$

Il reste encore quelque incertitude sur la véritable formule qu'il convient de donner à la stéarine et sur la proportion exacte d'eau qui s'ajoute à cette substance ; car en supposant, comme nous l'avons fait dans les deux hypothèses précédentes, que chaque équivalent de stéarine $C^{71}H^{70}O^8$ absorbe les éléments de 2 équivalents d'eau, l'augmentation de poids produite par la saponification de la stéarine est notablement plus grande que celle indiquée par M. Chevreul.

La stéarine peut se comporter, dans quelques cas, comme un acide faible (MM. Liebig et Pelouze). Lorsqu'on la traite, en effet, par du carbonate de potasse, elle forme une combinaison qui a été nommée *stéaro-glycérate de potasse*. La stéarine pourrait être également considérée comme une espèce d'acide vinique dans lequel la glycérine joue le rôle d'alcool.

Extraction. — La stéarine existe dans presque toutes les graisses solides et dans plusieurs huiles végétales. Sa proportion dans les corps gras est d'autant plus considérable que leur consistance est plus grande et leur point de fusion plus élevé. On retire ordinairement la stéarine du suif de mouton.

Il suffit de chauffer le suif avec 8 à 10 fois son volume d'éther ; ce liquide retient en dissolution la margarine et l'oléine, et laisse précipiter des cristaux nacrés de stéarine encore impurs. Ces cristaux, fortement comprimés dans du papier non collé, sont redissous dans l'éther jusqu'à ce que leur point de fusion soit devenu constant.

Il serait à désirer qu'on pût extraire facilement la stéarine du suif, car sa grande ressemblance avec la cire permet de croire qu'elle serait propre à la fabrication des bougies : on a proposé dans ce but de traiter le suif par l'essence de térébenthine, qui dissout l'oléine et laisse la stéarine, que l'on peut ensuite comprimer ; mais cette opération n'a pu jusqu'à présent être exécutée en grand avec économie.

IDENTITÉ DE LA STÉARINE NATURELLE AVEC LES STÉARINES ARTIFICIELLES.

L'acide stéarique, uni à la glycérine, constitue la stéarine, un des principes immédiats des graisses des animaux.

Jusqu'à quel point la stéarine naturelle peut-elle être assimilée avec les stéarines artificielles décrites plus haut ?

Pour répondre à cette question, il est nécessaire de rappeler les propriétés physiques et chimiques de la première.

Les propriétés physiques sont les mêmes, car la stéarine naturelle est une matière cristalline, très-peu soluble dans l'éther froid, fusible vers 60°, se solidifiant en une masse dure et cassante, semblable à la cire. Elle peut être distillée sans décomposition dans le vide barométrique, mais non à l'air libre. Ce sont là précisément les phénomènes qui ont été observés dans l'étude des stéarines artificielles.

Les propriétés les plus importantes, les propriétés chimiques, coïncident également. Ainsi, les actions décomposantes exercées vis-à-vis des stéarines soit artificielles, soit naturelles, donnent naissance aux mêmes produits, s'exercent de la même manière, s'arrêtent aux mêmes limites. Dans ces substances, quelle qu'en soit l'origine, la glycérine est unie à l'acide stéarique par une affinité tout à fait de même ordre.

En ce qui est relatif à la composition, la stéarine naturelle a été l'objet d'analyses et de travaux nombreux, mais elle n'a jamais pu être isolée dans un état de pureté parfaite; on n'a jamais obtenu une stéarine fournissant par saponification de la glycérine et de l'acide stéarique fusible immédiatement à 70°.

L'action des dissolvants sur la stéarine paraît s'arrêter à une certaine limite, soit que les matières grasses se trouvent dans un état de combinaison réelle et définie, soit que l'affinité réciproque des corps mélangés finisse par s'opposer complétement à une séparation ultérieure par les dissolvants; mais l'action des dissolvants n'avait jamais été poussée aussi loin que par M. Duffy. Aussi sa dernière stéarine se rapproche-t-elle plus qu'aucune autre de la pureté théorique; c'est celle qui fournit l'acide gras le moins fusible, c'est celle aussi dont la composition se rapproche le plus de la tristéarine artificielle.

Tant en raison de cette composition que des propriétés précédemment indiquées, on peut admettre que ces deux corps, amenés à un état de pureté comparable, doivent être regardés comme identiques.

ACIDE STÉARIQUE.

PROPRIÉTÉS. — L'acide stéarique est blanc; il cristallise par fusion en aiguilles brillantes, solubles en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Son point de fusion ou de solidification est à 70° (M. Chevreul). Cet acide n'a ni saveur, ni odeur; il rougit faiblement la teinture de tournesol; il est combustible et brûle avec une flamme blanche et éclairante. L'acide stéarique constitue en grande partie les bougies stéariques. Il est peu volatil; lorsqu'on le distille, il se décompose en acide margarique, en margarone, en acide carbonique et en un carbure d'hydrogène isomérique avec le gaz oléfiant. L'acide azotique le transforme en acides margarique, succinique et subérique.

Quand on distille l'acide stéarique avec le quart de son poids de chaux vive en poudre, on obtient un corps gras particulier, la *stéarone*, qui présente une grande analogie avec la margarone et la palmitone.

(M. Bussy.)

La stéarone fond à 86°. Elle est moins soluble dans l'eau et dans l'éther que la margarone; elle brûle avec une flamme éclairante.

La stéarone paraît avoir pour formule : $C^{56}H^{56}O^{2}$. (M. Rowney.)

Préparation. — L'acide stéarique se produit par la saponification de la stéarine pure à l'aide de la potasse; on décompose ensuite le stéarate alcalin au moyen d'un acide : l'acide stéarique, qui est insoluble dans l'eau, se précipite, et peut être purifié par des cristallisations dans l'alcool.

STÉARATES.

L'acide stéarique produit avec les bases des combinaisons salines.

Les stéarates neutres à base d'alcali se dissolvent dans une petite quantité d'eau et dans l'alcool; les autres stéarates sont insolubles.

La dissolution aqueuse des stéarates neutres se trouble quand on l'étend d'eau, et laisse déposer des paillettes brillantes de bistéarate.

L'eau chargée de sels ne dissout pas les stéarates neutres.

L'éther enlève aux bistéarates la moitié de leur acide, et les convertit en sels neutres.

Les stéarates, soumis à l'action de la chaleur, entrent d'abord en fusion, puis se décomposent en dégageant divers carbures d'hydrogène huileux, et en laissant un résidu charbonneux, qui renferme la base, soit à l'état de liberté, soit réduite, soit combinée avec de l'acide carbonique.

Parmi les divers stéarates, les sels à base d'alcali présentent seuls de l'intérêt. Nous les examinerons avec détail, nous contentant d'indiquer les formules, les caractères principaux et le mode de production des autres stéarates.

Stéarate neutre de potasse. $(KO)^{2},C^{68}H^{66}O^{5}$. — Le stéarate neutre de potasse est très-soluble dans l'eau pure; sa réaction est alcaline. Un excès de potasse ou de soude le précipite de sa dissolution : lorsqu'on le met en contact avec du chlorure de sodium, il est décomposé; il se forme

dans ce cas un savon de soude qui devient insoluble dans l'eau saturée de sel marin. On met quelquefois cette propriété à profit dans la fabrication des savons, pour transformer un savon de potasse en savon de soude.

On doit à M. Chevreul des observations du plus grand intérêt relatives à l'action que l'eau exerce sur le stéarate de potasse. Lorsqu'on traite le stéarate neutre de potasse par 1000 parties d'eau bouillante ou 5000 parties d'eau froide, on le décompose en potasse et en bisel qui se précipite et qui a pour formule $KO,HO,C^{68}H^{66}O^5$.

Ce dernier sel, traité par 100 parties d'eau bouillante, se décompose lui-même en stéarate neutre de potasse qui reste en dissolution, et en un autre stéarate acide qui a pour formule $KO,(C^{68}H^{66}O^5)^2,3HO$.

M. Chevreul a généralisé ces observations et a prouvé que, lorsqu'un sel est formé par la combinaison d'une base soluble dans l'eau et d'un acide insoluble, l'eau peut décomposer le sel et donner naissance à un sel acide qui se précipite : la base reste en dissolution.

On prépare le stéarate neutre de potasse en faisant dissoudre un mélange formé de parties égales d'acide stéarique et d'hydrate de potasse dans 10 parties d'eau ; le sel se précipite sous une forme gélatineuse : pour le purifier, on le lave avec de l'alcool froid.

Stéarate neutre de soude. $[(NaO)^2,C^{68}H^{66}O^5]$. — Le stéarate neutre de soude se prépare comme le stéarate neutre de potasse, avec lequel il présente une grande analogie : 2000 parties d'eau peuvent aussi le décomposer en sel acide ; il est précipité de sa dissolution par le sel marin : on tire un grand parti de cette propriété dans la fabrication des savons. Elle permet d'enlever aux savons l'excès d'alcali qu'ils pourraient contenir.

Stéarate neutre d'ammoniaque. — Ce sel est blanc, et à peu près inodore ; sa saveur est alcaline. On peut le sublimer dans une atmosphère de gaz ammoniac.

Le stéarate neutre d'ammoniaque, abandonné au contact de l'air, laisse dégager de l'ammoniaque, et se convertit en bistéarate.

Le même sel acide se produit quand on étend d'eau bouillante une dissolution chaude de stéarate neutre.

Pour obtenir le stéarate neutre d'ammoniaque, on abandonne de l'acide stéarique dans un vase rempli de gaz ammoniac, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus d'absorption.

On peut aussi placer l'acide stéarique dans une dissolution aqueuse de gaz ammoniac : ce sel se forme sans que l'acide stéarique change d'aspect.

Tableau indiquant les noms, les formules, les caractères principaux et le mode de production des stéarates insolubles.

NOMS DES SELS.	CARACTÈRES PRINCIPAUX.	PRÉPARATION.
Stéarate neutre de baryte. $(BaO)^2,C^{68}H^{66}O^5$.....	Ce sel présente l'aspect d'une poudre cristalline blanche ; il est décomposable par l'action de la chaleur.	On le prépare en versant une dissolution alcoolique bouillante d'acide stéarique dans une dissolution aqueuse et chaude d'acétate de baryte, ou bien en précipitant à chaud le stéarate de soude par le chlorure de baryum.
Stéarate neutre de strontiane. $(StO)^2,C^{68}H^{66}O^5$...	Le stéarate de strontiane est analogue au précédent.	On le produit par double décomposition.
Stéarate neutre de chaux. $(CaO)^2,C^{68}H^{66}O^5$.....	.....	Ce sel se forme quand on verse un sel de chaux en dissolution dans une dissolution alcoolique de stéarate neutre de potasse.
Stéarate neutre de magnésie. $(MgO)^2,C^{68}H^{66}O^5$..	Ce sel est blanc, fusible, soluble dans l'alcool bouillant, qui le dépose par le refroidissement, sous la forme de paillettes.	Le stéarate neutre de magnésie se prépare en précipitant le stéarate neutre de soude par le sulfate de magnésie.
Stéarate neutre de plomb. $(PbO)^2,C^{68}H^{66}O^5$.....	Le stéarate neutre de plomb est blanc, amorphe, très-dense, fusible vers 125° ; peu soluble dans l'alcool et l'éther, très-soluble à chaud dans l'essence de térébenthine, qui le dépose, par le refroidissement, sous la forme d'une gelée transparente.	On le produit en versant une dissolution d'acétate de plomb, légèrement additionnée d'acide acétique, dans une dissolution de stéarate de soude.

NOMS DES SELS.	CARACTÈRES PRINCIPAUX.	PRÉPARATION.
Bistéarate de plomb. $PbO,HO,C^{68}H^{66}O^5$.....	Ce sel offre l'aspect d'une masse radiée, d'un gris clair, qui est fusible entre 95° et 100°, soluble en partie dans l'alcool, décomposable par l'éther qui lui enlève une portion de son acide.	Le bistéarate de plomb se prépare en fondant 100 parties d'acide stéarique avec 21 parties d'oxyde de plomb parfaitement pulvérisé.
Stéarate basique de plomb. $(PbO)^4,C^{68}H^{66}O^5$....	Ce sel est amorphe, transparent, dur et très-fusible.	On le produit en faisant digérer, à l'abri du contact de l'air, de l'acide stéarique dans une dissolution bouillante de sous-acétate de plomb.
Stéarate neutre d'argent. $(AgO)^2,C^{68}H^{66}O^5$.....	Le stéarate d'argent est blanc.	Pour l'obtenir, on verse une dissolution d'azotate d'argent dans une dissolution de stéarate neutre de potasse ou de soude.
Stéarate neutre de protoxyde de mercure.....	Ce sel est grenu, d'un blanc grisâtre, fusible, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et très-soluble dans l'éther.	Il se précipite lorsqu'on mélange deux dissolutions, l'une de stéarate de potasse, et l'autre d'azotate de protoxyde de mercure.
Stéarate neutre de bioxyde de mercure.....	Le stéarate de bioxyde de mercure est blanc, pulvérulent et très-mou.	On le prépare en précipitant l'azotate de bioxyde de mercure par le stéarate de potasse.

ÉTHER STÉARIQUE. $C^{72}H^{72}O^{7} = C^{4}H^{5}O,HO,C^{68}H^{66}O^{5}$.

C^{72}	5400,00		77,05
H^{72}	900,00		12,85
O^{7}	700,00		10,10
	7000,00		100,00

L'éther stéarique est incolore, solide et cristallisable ; il entre en fusion à 30°. Sa composition est fort remarquable, et confirme l'équivalent de l'acide stéarique ; il a pour formule $C^{4}H^{5}O,HO,C^{68}H^{66}O^{5}$. On voit que cet éther peut être considéré comme un stéarate dans lequel l'acide est saturé à la fois par l'éther et l'eau.

Les alcalis hydratés décomposent l'éther stéarique en alcool et en acide stéarique pur, qui conserve son point de fusion à 70°.

On obtient l'éther stéarique en faisant passer jusqu'à saturation complète un courant de gaz acide chlorhydrique dans une dissolution d'acide stéarique dans l'alcool absolu. On chauffe ensuite le mélange et on l'agite avec de l'eau chaude, qui en sépare l'éther stéarique.

Le véritable éther stéarique neutre, qui aurait pour formule $(C^{4}H^{5}O)^{2}$, $C^{68}H^{66}O^{5}$, n'a pas été obtenu jusqu'à présent. (M. LASSAIGNE.)

STÉARATE DE MÉTHYLÈNE. $C^{70}H^{70}O^{7} = C^{2}H^{3}O,HO,C^{68}H^{66}O^{5}$.

C^{70}	5250,00		76,92
H^{70}	875,00		12,82
O^{7}	700,00		10,26
	6825,00		100,00

Le stéarate de méthylène, ou éther stéarique de l'esprit de bois, est cristallin, fusible à 85° et insoluble dans l'eau. On le prépare en faisant digérer pendant une demi-heure environ 1 partie d'acide stéarique, 2 parties d'esprit de bois, et 2 parties d'acide sulfurique concentré ; il vient nager à la surface du mélange. (M. LASSAIGNE.)

STÉARATE D'AMYLÈNE. $C^{78}H^{78}O^{7} = C^{10}H^{11}O,HO,C^{68}H^{66}O^{5}$.

C^{78}	5850,00		77,74
H^{78}	975,00		12,95
O^{7}	700,00		9,31
	7525,00		100,00

Le stéarate d'amylène, ou éther stéarique de l'huile de pomme de terre, présente l'aspect d'une masse gluante et translucide, qui est fusible à 25°,5, très-soluble dans l'alcool et l'éther bouillants.

Cet éther, traité par une dissolution alcoolique de potasse, se dédouble en alcool amylique et en acide stéarique pur.

On prépare le stéarate d'amylène en saturant par le gaz acide chlorhydrique une dissolution d'acide stéarique dans l'alcool amylique.

(M. Duffy.)

ACTION DE L'ACIDE MARGARIQUE SUR LA GLYCÉRINE.

MARGARINES.

L'acide margarique (de la graisse humaine) forme, avec la glycérine, deux combinaisons neutres, la *monomargarine* et la *trimargarine;* cette dernière n'a pas pu être obtenue complétement pure. Dans cet état, elle serait sans doute identique avec la margarine naturelle.

MONOMARGARINE. $C^{40}H^{40}O^8 = C^{34}H^{34}O^4 + C^6H^8O^6 - 2HO$.

La monomargarine s'obtient en chauffant un mélange de glycérine et d'acide margarique, soit à 200° pendant vingt et une heures, soit à 100° pendant cent six heures. La formation en est plus facile et plus abondante que celle d'aucune autre matière grasse solide. Ce corps, ou un corps analogue, se forme même à la température ordinaire par un contact de trois mois, mais en très-petite quantité, soit que ce contact se fasse à la lumière diffuse ou en présence des rayons solaires. Une margarine peut encore être obtenue en saturant d'acide chlorhydrique gazeux le mélange margaroglycérique et en le maintenant pendant quelques heures à 100°; mais le composé ainsi produit fond à 17°, après quelques cristallisations, et contient de la chlorhydrine qu'on ne saurait en séparer complétement.

Quel que soit le procédé employé pour former la monomargarine, sa purification se fait au moyen de la chaux et de l'éther avec les précautions qui ont été indiquées à l'occasion de la monostéarine.

La monomargarine est neutre, blanche, peu soluble dans l'éther froid; elle y cristallise sous le microscope en prismes plats et courts, biréfringents, souvent groupés autour d'un centre commun. Par l'évaporation rapide de sa solution dans l'alcool ou l'éther, elle cristallise en petits grains arrondis.

La monomargarine fond à 56° et se solidifie à 49°. Ces points ont été déterminés avec la matière maintenue quelque temps en fusion, puis refroidie à la température ordinaire, et abandonnée à elle-même pendant quelques heures. Il est utile d'insister sur ces détails, parce que le point de fusion des matières grasses en général, et particulièrement de la margarine, ne saurait être comparable que dans des conditions définies.

Ainsi, en la préparant, soit à 200°, soit à 100°, et en prenant les cristaux formés dans la solution éthérée et séchés dans le vide, cette

matière fond seulement à 62°, et conserve quelque temps ce point de fusion, malgré des fusions répétées, pourvu que la température ne dépasse pas beaucoup ce terme.

Fondue à une haute température, puis abandonnée pendant quelques heures à la température ordinaire, la monomargarine fond, comme il a été dit plus haut, à 56°. Si, au lieu de la refroidir jusqu'à la température ordinaire, avant de déterminer de nouveau le point de fusion, elle est réchauffée dès qu'elle s'est solidifiée, il arrive souvent qu'elle fond de nouveau, dès 52° ou 53°, en un liquide transparent. Mais alors, maintenue pendant longtemps à la température même à laquelle elle vient de fondre, elle finit par cristalliser spontanément et par reprendre son point de fusion normal. Soumise à l'action de la chaleur, la monomargarine se comporte exactement comme la monostéarine; elle distille dans le vide barométrique; dans un tube, elle fournit de l'acroléine; sur une lame de platine, elle s'évapore et brûle sans résidu.

Traitée par l'oxyde de plomb à 100, elle régénère la glycérine et l'acide margarique fusible à 60°.

La monomargarine, maintenue pendant cent six heures à 100° en contact avec de l'alcool mêlé d'acide acétique, est décomposée incomplétement. Il se forme de l'éther margarique et de la glycérine qui se retrouve dans les eaux mères.

TRIMARGARINE.

La trimargarine paraît se former en chauffant à 270°, pendant quelques heures, la monomargarine avec un excès d'acide margarique.

Purifié par la chaux et l'éther, le corps ainsi obtenu, soumis à l'analyse, ne correspond pas exactement à la formule $C^{108}H^{104}O^{12}$.

Ce corps peut être regardé comme de la trimargarine mélangée à des composés moins carburés.

Il fond à 60°, et se solidifie à 52°.

Saponifié par l'oxyde de plomb, il régénère de la glycérine et de l'acide margarique fusible à 60°.

Il est à remarquer que les stéarines préparées avec un acide fusible à 70° reproduisent par saponification un acide fusible à 70°, tandis que les margarines préparées avec un acide fusible à 60° reproduisent par saponification un acide fusible à 60°. Ceci confirme l'existence des acides stéarique et margarique comme corps distincts et permanents.

MARGARINE NATURELLE.

Propriétés. — La margarine cristallise en écailles micacées. Elle ressemble à la stéarine, mais elle en diffère par son point de fusion, qui est à 47°.

100 parties d'alcool anhydre et bouillant dissolvent 2,5 parties de margarine, et les déposent en presque totalité par le refroidissement.

Le chlore et le brôme, en agissant sur la margarine, donnent naissance à des corps chlorés ou bromés dérivés par substitution. (M. LEFORT.)

La margarine se saponifie, comme la stéarine, sous l'influence des alcalis et des oxydes métalliques, et se transforme en glycérine et en acide margarique.

Il est impossible de représenter par une équation la saponification de la margarine, cette substance n'ayant pas été jusqu'à présent obtenue dans un état de pureté absolue. Toutefois, en examinant le dédoublement que la margarine subit dans ces circonstances, et en constatant que l'union directe de la glycérine avec l'acide margarique produit un corps gras à peu près identique avec la margarine, on peut considérer ce principe immédiat comme une combinaison d'acide margarique anhydre avec la glycérine.

EXTRACTION. — PRODUCTION ARTIFICIELLE. — La margarine se trouve dans la graisse humaine, dans l'huile d'olive, et dans la plupart des matières grasses. Elle est ordinairement mélangée avec l'oléine et la stéarine ; on la rencontre souvent combinée avec l'oléine. (MM. BOUDET et PELOUZE.)

Pour obtenir la margarine, il suffit de traiter la graisse humaine par l'alcool bouillant : la margarine se précipite en écailles micacées ; on la purifie par plusieurs cristallisations.

L'huile d'olive est d'un emploi avantageux dans la préparation de la margarine : on refroidit l'huile d'olive à + 4°, et lorsqu'elle est congelée, on la soumet à l'action de la presse. La matière exprimée est ensuite fondue à une douce chaleur, refroidie lentement, afin qu'elle se dépose en grains d'une certaine dimension, puis comprimée de nouveau à la température de 12° à 15°. La masse solide qui forme le résidu de cette dernière opération, est de la margarine à peu près pure. On achève de la purifier en la faisant cristalliser plusieurs fois dans l'alcool.

Le beurre et la graisse d'oie, soumis à la pression et à des cristallisations répétées dans l'alcool éthéré, donnent aussi de la margarine pure. (M. BROMÉIS.)

IDENTITÉ DE LA MARGARINE NATURELLE AVEC LES MARGARINES ARTIFICIELLES.

L'acide margarique, unie à la glycérine, constitue la margarine, un des principes immédiats des graisses des animaux.

La margarine naturelle jouit de propriétés physiques analogues aux margarines artificielles ; elle présente particulièrement les divers phénomènes relatifs à la fusion de ces corps.

Elle est, de même, neutre et résoluble par l'action des alcalis en acides margarique et en glycérine, ce qui est son caractère essentiel.

Elle n'a jamais été obtenue dans un état de pureté parfaite. Mais d'après les propriétés et les réactions de ce corps, ainsi que d'après les

déterminations relatives à la saponification, elle paraît identique avec la trimargarine, pourvu que ces deux corps soient regardés comme amenés à un état de pureté comparable.

ACIDE MARGARIQUE. $C^{34}H^{33}O^3,HO$.

C^{34}	2550,00		75,55
H^{33}	412,50		12,22
O^3	300,00		8,88
HO	112,50		3,35
	3375,00		100,00

Il existe une relation fort remarquable entre l'acide stéarique et l'acide margarique : si l'on double en effet la formule de l'acide margarique, elle devient $C^{68}H^{66}O^6,2HO$. On voit qu'elle ne diffère que par 1 équivalent d'oxygène de l'acide stéarique $C^{68}H^{66}O^5,2HO$.

Propriétés. — L'acide margarique ressemble, sous beaucoup de rapports, à l'acide stéarique ; il est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther ; il fond à 60°. Lorsqu'on le soumet à la distillation, il se volatilise, mais une petite partie de l'acide se décompose toujours, et l'acide distillé est mêlé d'un peu de margarone.

D'après un travail récent, publié par M. Heintz, l'acide margarique ne serait qu'un mélange ou une combinaison d'acide stéarique et d'acide palmitique :

1° Quand on fait cristalliser l'acide margarique à plusieurs reprises dans l'alcool, on finit par obtenir de l'acide palmitique pur, fusible à 62°.

2° On arrive, au moyen de précipitations incomplètes par l'acétate de baryte, à dédoubler l'acide margarique en acide stéarique et en acide palmitique.

3° Enfin, si l'on fond un mélange formé de 10 parties d'acide stéarique et de 1 partie d'acide palmitique, on obtient par le refroidissement une masse cristalline qui présente l'aspect et le point de fusion de l'acide margarique, quoique les deux acides employés ne fondent qu'à une température supérieure, 62° et 70°.

Préparation. — On prépare l'acide margarique par différents procédés :

1° En traitant l'acide stéarique par l'acide azotique à 32° de Baumé, on obtient des cristaux qui, purifiés par l'alcool, peuvent être considérés comme de l'acide margarique pur.

2° En soumettant l'acide stéarique à la distillation, on obtient une masse cristalline qui contient de l'acide margarique ; on purifie ordinairement cet acide en le faisant entrer dans des combinaisons salines.

3° On obtient encore l'acide margarique en précipitant par un sel de plomb un savon d'huile d'olive, qui peut être considéré comme un

mélange de margarate et d'oléate alcalin : il se forme, par double décomposition, de l'oléate et du margarate de plomb.

En épuisant ces deux sels par l'éther, on n'enlève que l'oléate de plomb ; on retire ensuite l'acide margarique du margarate de plomb.

4° On peut obtenir l'acide margarique par la transformation du margarate et du stéarate neutre de potasse en bisels ; on traite ensuite les deux sels acides par l'alcool, qui dissout mieux le bimargarate que le bistéarate de potasse.

MARGARATES.

L'acide margarique étant monobasique, les margarates neutres ont pour formule générale $MO,C^{34}H^{33}O^3$.

La composition des margarates acides est représentée par $MO,(C^{34}H^{33}O^3)^2$.

Les margarates neutres à base d'alcali sont solubles dans une petite quantité d'eau, dans l'alcool, et peu solubles dans l'éther. Un excès d'eau les transforme en margarates acides.

Les autres sels formés par l'acide margarique sont insolubles dans l'eau, dans l'éther, et ils sont presque tous insolubles dans l'alcool.

On trouvera réunis dans le tableau ci-contre les formules, les caractères principaux et le mode de production des margarates les plus connus.

ÉTHER MARGARIQUE. $C^{38}H^{38}O^4 = C^4H^5O,C^{34}H^{33}O^3$.

C^{38}	2850,00		76,51
H^{38}	475,00		12,75
O^4	400,00		10,74
	3725,00		100,00

On l'obtient comme l'éther stéarique.

Il est solide, cristallisable, fusible à 22°, décomposable par la chaleur. Les alcalis hydratés forment des savons avec l'éther margarique et en séparent de l'alcool. (M. LAURENT.)

MARGARATE DE MÉTHYLÈNE. $C^{36}H^{36}O^4 = C^2H^3O,C^{34}H^{33}O^3$.

C^{36}	2700,00		76,05
H^{36}	450,00		12,67
O^4	400,00		11,28
	3550,00		100,00

Le margarate de méthylène, ou éther margarique de l'esprit de bois, est solide, cristallisable, fusible et volatil. On le prépare en saturant par le gaz acide chlorhydrique une dissolution d'acide margarique dans l'esprit de bois. (M. LAURENT.)

Tableau indiquant les noms, les formules, les caractères principaux et le mode de production des margarates les mieux connus.

NOMS DES SELS.	CARACTÈRES PRINCIPAUX.	PRÉPARATION.
Margarate neutre de potasse. $KO,C^{34}H^{33}O^{3}$.....	Ce sel est blanc, grenu, mou, soluble dans l'alcool bouillant qui le dépose, par le refroidissement, en paillettes ténues d'un éclat nacré. Lorsqu'on cherche à le faire dissoudre dans un excès d'eau, il se décompose en potasse et en un sel acide.	Pour l'obtenir, on dissout 1 partie d'acide margarique et 1 partie de potasse dans 10 parties d'eau.
Bimargarate de potasse. $KO,(C^{34}H^{33}O^{3})^{2}$.....	Le bimargarate de potasse forme des paillettes brillantes, solubles dans l'alcool et insolubles dans l'eau.	On le prépare en dissolvant le margarate neutre de potasse dans 20 parties d'eau bouillante, et en ajoutant ensuite 1000 parties d'eau dans la dissolution.
Margarate neutre de soude. $NaO,C^{34}H^{33}O^{3}$.....	Ce sel présente l'aspect de paillettes brillantes, fusibles, solubles dans l'alcool bouillant et dans une petite quantité d'eau. Un excès d'eau le transforme en bisel.	On l'obtient comme le sel de potasse correspondant.
Bimargarate de soude. $NaO,(C^{34}H^{33}O^{3})^{2}$.....	Le bimargarate de soude est cristallin, fusible, insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool.	Ce sel se produit dans les mêmes conditions que le bimargarate de potasse.
Margarate neutre d'ammoniaque..... $AzH^{3},HO,C^{34}H^{33}O^{3}$.	Le margarate neutre d'ammoniaque est blanc, inaltérable à l'air quand il est sec, et soluble dans une petite quantité d'ammoniaque étendue.	Ce sel se forme quand on fait réagir dans un flacon bouché de l'acide margarique sur de l'ammoniaque caustique.

NOMS DES SELS.	CARACTÈRES PRINCIPAUX.	PRÉPARATION.
Bimargarate d'ammoniaque.....	Ce sel est cristallisable, peu soluble dans l'eau bouillante.	Il se produit : 1° quand le margarate neutre d'ammoniaque se dessèche au contact de l'air; 2° lorsqu'on verse une dissolution ammoniacale chaude du même sel dans de l'eau bouillante en excès; 3° quand on traite les cristaux du sel neutre par l'eau froide.
Margarate neutre de baryte. $BaO,C^{34}H^{33}O^3$.....	Ce sel est blanc et insoluble dans l'eau.	Il se précipite lorsqu'on mélange des dissolutions bouillantes de chlorure de baryum et de margarate neutre de potasse ou de soude.
Margarate neutre de plomb. $PbO,C^{34}H^{33}O^3$.....	Le margarate de plomb est d'un blanc grisâtre, fusible, peu soluble dans l'alcool et l'éther, soluble en toutes proportions dans l'huile de naphte et l'essence de térébenthine.	On le prépare en versant une dissolution d'acétate de plomb aiguisée d'acide acétique dans la dissolution d'un margarate à base d'alcali.
Margarate neutre d'argent. $AgO,C^{34}H^{33}O^3$.....	Ce sel est blanc; il noircit lentement sous l'influence de la lumière.	Le margarate neutre d'argent se produit quand on mélange deux dissolutions alcooliques, l'une d'azotate d'argent, l'autre d'un margarate à base d'alcali.

MARGARAMIDE. $C^{34}H^{33}O^2,AzH^2$.

C^{34}	2550,00		75,83
H^{35}	437,50		13,01
O^2	200,00		5,94
Az	175,00		5,22
	3362,50		100,00

Cette amide a été découverte par M. Boullay, qui l'a obtenue en traitant par le gaz ammoniac les corps gras naturels qui contiennent de la margarine, tels que les graisses, les huiles d'olive, de colza, de noix, d'amandes douces, de ricin, etc.

La margaramide est blanche, inodore, cristallisable en lamelles ou en petits prismes; sans action sur les réactifs colorés; fusible à 60°; insoluble dans l'eau; très-soluble, surtout à chaud, dans l'alcool et l'éther. Elle brûle avec une flamme éclairante sans laisser de charbon et présente tous les caractères d'une amide : ainsi les alcalis concentrés et bouillants en dégagent lentement de l'ammoniaque, et laissent pour résidu un véritable savon. Les acides convenablement concentrés agissent, à chaud, d'une manière semblable; ils éliminent peu à peu l'acide margarique et s'unissent à l'ammoniaque. Ces réactions s'accordent avec la formule $C^{34}H^{33}O^2,AzH^2$, et démontrent que la margaramide n'est autre chose que du margarate d'ammoniaque, moins les éléments d'une certaine quantité d'eau.

Pour préparer la margaramide, on mêle de l'huile d'olive ou de la graisse avec de l'alcool qu'on sature de gaz ammoniac; le mélange est délayé dans l'eau bouillante : pendant le refroidissement, la plus grande partie de la margaramide se fige à la surface du liquide, dont on la sépare facilement. On la traite par l'alcool bouillant, et après plusieurs cristallisations dans ce liquide, on peut considérer la margaramide comme pure.

ACTION DE L'ACIDE OLÉIQUE SUR LA GLYCÉRINE.

OLÉINES.

L'acide oléique pur forme, avec la glycérine, trois combinaisons neutres, la monoléine, la dioléine et la trioléine.

MONOLÉINE. $C^{42}H^{40}O^8 = C^{36}H^{34}O^4 + C^6H^8O^6 - 2HO$.

La monoléine s'obtient en chauffant à 200°, pendant dix-huit heures, un mélange de glycérine et d'acide oléique. Le tube doit être préalablement rempli d'acide carbonique. Après le refroidissement, la couche supérieure est décantée dans une éprouvette renfermant l'acide et la

matière neutre produite. On y ajoute un peu d'eau, puis de l'éther, et l'on agite avec de la chaux éteinte, à froid. Au bout de quelques minutes, on verse dans l'éprouvette une couche d'éther froid, on y ajoute du noir animal et l'on agite. La couche d'éther qui se sépare, est décantée, filtrée et remplacée par une nouvelle quantité d'éther. Cette opération est répétée trois à quatre fois au plus.

L'éther qui a dissous la matière neutre, est placé sous la machine pneumatique, puis on fait le vide. Le refroidissement produit par l'évaporation de l'éther détermine la précipitation d'un peu d'oléate de chaux, dissous pendant l'épuisement, qui est séparé par filtration; l'éther est évaporé dans un ballon au moyen d'un courant d'acide carbonique pur et sec. Pour éliminer les dernières traces d'éther, il faut chauffer légèrement. Il se forme ainsi un liquide neutre, huileux, jaunâtre, inodore, d'une saveur presque nulle, d'une densité égale à 0,947 à 21°.

La monoléine se fige lentement entre 15° et 20°, en produisant une masse molle, mêlée de grains cristallins. Une fois fondue, si on la refroidit brusquement usque vers zéro, elle se solidifie, mais elle fond de nouveau avant que la température ait atteint 10°; par un repos prolongé à cette température, elle cristallise spontanément et reprend dès lors son point de fusion normal.

Soumise à l'action de la chaleur, elle distille dans le vide barométrique. Chauffée à l'air libre, elle se décompose avec une odeur désagréable et brûle en laissant un charbon difficile à détruire. Préparée par la méthode qui précède, elle laisse environ 1 pour 100 de cendres; ces cendres sont dues à la dissolution d'un peu d'oléate de chaux dans l'éther.

L'oléine naturelle, comme la monoléine, distille dans le vide barométrique : cette volatilité ne doit pas surprendre, car l'oléine de l'huile d'olive, chauffée à feu nu, sous la pression atmosphérique, distille en partie sans altération.

L'oxyde de plomb saponifie la monoléine à 100° très-lentement et avec peine; il produit de la glycérine et de l'oléate de plomb.

La monoléine, chauffée à 100° pendant cent sept heures avec un mélange d'alcool et d'acide acétique, n'est pas décomposée.

Sous l'influence de l'air et sans doute de l'humidité atmosphérique, la monoléine prend, au bout de quelques semaines, une réaction acide.

La monoléine ou un corps analogue s'obtient en chauffant à 100°, pendant cent quatorze heures, un mélange de glycérine et d'acide oléique, ou bien en saturant à 100° ce mélange par l'acide chlorhydrique gazeux.

Une oléine neutre se produit également en abondance en maintenant à 100°, pendant soixante et onze heures, un mélange d'acide oléique, de glycérine et d'acides sulfurique, phosphorique ou tartrique.

L'éther oléique, chauffé pendant cent deux heures à 100°, avec un mélange d'acide chlorhydrique et de glycérine prise en grande masse,

subit une double décomposition partielle qui commence sans le concours de l'acide chlorhydrique.

DIOLÉINE. $C^{78}H^{74}O^{12} = 2C^{36}H^{34}O^4 + C^6H^8O^6 - 2HO.$

La dioléine s'obtient :

1° En chauffant la monoléine avec 5 ou 6 fois son poids d'acide oléique à 250° pendant quelques heures.

2° En chauffant l'oléine naturelle avec la glycérine à 200° pendant vingt-deux heures.

La dioléine est liquide et neutre ; sa densité est de 0,921 à 21° ; elle commence à cristalliser entre 10° et 15°.

TRIOLÉINE. $C^{114}H^{104}O^{12} = 3C^{36}H^{34}O^4 + C^6H^8O^6 - 6HO.$

La trioléine s'obtient en chauffant la glycérine à 200° avec son poids d'acide oléique, en décantant la couche de matière grasse après la réaction, en la mélangeant avec 15 à 20 fois son poids d'acide oléique, et en chauffant de nouveau à 240° pendant quatre heures.

La matière neutre est extraite par la chaux et l'éther ; la dissolution est traitée par le noir animal, puis concentrée et mêlée avec huit à dix fois son volume d'alcool ordinaire : la trioléine se précipite ; elle est ensuite recueillie sur un filtre, et desséchée dans le vide.

La trioléine est liquide à 10° et au-dessous.

Traitée par l'oxyde de plomb, elle se décompose lentement et difficilement en acide oléique et en glycérine.

Abandonnée à l'air, elle devient acide au bout de quelques jours.

OLÉINE NATURELLE.

Propriétés. — Cette substance est légèrement jaunâtre ; elle est décolorée par la lumière directe du soleil ; elle reste encore liquide lorsqu'on l'expose à une température de 0°. Elle absorbe l'oxygène de l'air en dégageant de l'acide carbonique ; dans ce cas, elle se résinifie en partie. Cette propriété de l'oléine présente un inconvénient quand on l'emploie dans l'horlogerie : c'est elle qui force à changer les huiles d'une montre au bout d'un certain temps.

L'oléine est décomposée par la distillation et donne des produits que nous examinerons plus loin ; elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid et soluble en toutes proportions dans l'éther.

Comme les deux corps gras précédents, l'oléine peut se saponifier sous l'influence des alcalis et se transformer en glycérine et en un acide gras liquide, l'*acide oléique* (M. Chevreul). Il est impossible de donner la formule exacte de l'oléine, car cette substance n'est pas connue dans un état absolu de pureté.

L'acide azoteux convertit l'oléine en élaïdine.

Le chlore et le brôme attaquent l'oléine et donnent naissance à des corps chlorés et bromés dérivés par substitution. (M. LEFORT.)

L'oléine, mélangée dans des proportions différentes avec la margarine et la stéarine, produit une grande partie des corps gras d'origine végétale ou animale. Il ne faudrait pas croire cependant que tous les corps gras fussent uniquement formés de stéarine, de margarine et d'oléine; nous prouverons, au contraire, que quelques substances grasses contiennent des oléines et des stéarines particulières, c'est-à-dire des matières liquides et solides, différentes de celles que nous venons d'examiner.

EXTRACTION. — L'oléine existe dans les huiles et dans les graisses en proportions variables; elle prédomine dans les huiles; elle est peu abondante dans les graisses solides. Sa purification est fort difficile; on l'opère cependant en traitant les graisses par l'alcool bouillant, qui abandonne par le refroidissement la stéarine et la margarine, et qui retient l'oléine, qu'on peut obtenir par l'évaporation de l'alcool. On obtient encore l'oléine en comprimant les graisses refroidies dans du papier non collé qui enlève l'oléine : cette dernière est retirée ensuite au moyen de l'alcool.

On a proposé, pour préparer l'oléine parfaitement pure, de traiter l'huile d'olive par une lessive de soude d'une moyenne concentration, et de faire bouillir le mélange pendant vingt-quatre heures : dans cette circonstance, la margarine et la stéarine sont seules saponifiées, et l'oléine reste à l'état de pureté.

IDENTITÉ DE L'OLÉINE NATURELLE AVEC LES OLEINES ARTIFICIELLES.

L'acide oléique uni à la glycérine forme l'oléine naturelle, l'un des principes immédiats des huiles et des graisses des animaux.

L'oléine naturelle est liquide, comme la trioléine artificielle; elle peut, de même que la monoléine, être distillée dans le vide barométrique. Elle est également fort peu soluble dans l'alcool ordinaire, mais très-soluble dans l'éther.

Elle est, de même que les oléines artificielles, neutre et résoluble en acide oléique et en glycérine; elle oppose de même à la saponification et aux actions analogues une résistance toute particulière.

De ces résultats, on peut conclure l'identité de l'oléine naturelle avec la trioléine artificielle.

ACIDE OLÉIQUE. $C^{36}H^{33}O^3,HO$.

C^{36}	2700,00		76,59
H^{33}	412,50		11,70
O^3	300,00		8,51
HO	112,50		3,20
	3525,00		100,00

L'histoire de l'acide oléique est loin d'être complète. Il est probable

que la saponification des huiles siccatives et des huiles non siccatives sépare de ces corps gras des acides liquides de propriété et de composition différentes.

L'acide dont nous allons parler, est celui que l'on retire des huiles non siccatives, et particulièrement de celles d'amande et d'olive, de la graisse d'oie et du beurre.

PROPRIÉTÉS. — L'acide oléique est liquide, incolore, insipide, inodore; insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool, soluble en toutes proportions dans l'éther. Il dissout les matières grasses solides, l'acide stéarique, l'acide margarique, etc.

La dissolution alcoolique d'acide oléique, refroidie à — 14°, laisse déposer des cristaux de cet acide dont le point de fusion est à + 4°. A l'état solide, l'acide oléique ne s'oxyde que lentement à l'air; mais lorsqu'il est fondu, il absorbe très-rapidement l'oxygène, acquiert une odeur et une saveur rances, une acidité prononcée, cesse de pouvoir cristalliser par l'exposition au froid et forme avec la baryte un sel très-soluble dans l'alcool.

L'acide oléique qui a subi l'action de l'air froid paraît avoir perdu 1 équivalent d'hydrogène et gagné 1 équivalent d'oxygène. L'équation suivante représente la transformation de l'acide oléique en *acide oxyoléique :*

$$\underbrace{C^{36}H^{33}O^3,HO}_{\text{Acide oléique.}} + O^2 = \underbrace{C^{36}H^{32}O^4,HO}_{\text{Acide oxyoléique.}} + HO.$$

(M. GOTTLIEB.)

L'acide oléique, chauffé à 100° au contact de l'air, absorbe de l'oxygène avec plus de rapidité encore qu'à la température ordinaire; mais cette oxydation est accompagnée d'un dégagement d'acide carbonique.

L'acide oléique est décomposé par l'action de la chaleur; il donne naissance à de l'acide sébacique dont la proportion est d'autant plus grande que l'acide oléique soumis à la distillation était plus pur. La formation de l'acide sébacique est accompagnée de celle d'une certaine quantité d'acide carbonique, de plusieurs carbures d'hydrogène gazeux ou liquides, et de deux acides volatils, qui sont les acides caprylique et caproïque. L'acide oléique altéré à l'air et l'acide oléique pur fournissent une quantité à peu près égale de ces deux derniers acides; mais l'acide oxyoléique donne beaucoup moins d'acide sébacique.

Le chlore et le brôme attaquent l'acide oléique et produisent deux acides particuliers, qui ont pour formules :

Acide chloroléique..... $C^{36}H^{32}Cl^2O^3,HO$.
Acide bromoléique..... $C^{36}H^{32}Br^2O^3,HO$.

(M. LEFORT.)

Quand on chauffe l'acide oléique en présence de la potasse caustique et d'une petite quantité d'eau, il se dégage de l'hydrogène, et il se produit du palmitate et de l'acétate de potasse :

$$\underbrace{C^{36}H^{33}O^3,HO}_{\text{Acide oléique.}} + 2(KO,HO) = 2H + \underbrace{KO,C^{32}H^{31}O^3}_{\text{Palmitate de potasse.}} + \underbrace{KO,C^4H^3O^3}_{\text{Acétate de potasse.}}.$$

(M. Varrentrapp.)

Préparation.—La préparation de l'acide oléique pur présente de grandes difficultés : les propriétés assignées à cet acide, d'après MM. Broméis et Gottlieb, sont celles d'un acide oléique plus ou moins altéré par l'oxydation.

Dans les fabriques de bougies stéariques, on obtient l'acide oléique en traitant par l'acide sulfurique étendu d'eau le savon calcaire provenant de l'action de la chaux sur le suif. Les acides gras qui résultent de cette décomposition sont lavés à chaud, et se prennent en masse par le refroidissement : cette masse comprimée laisse écouler un liquide riche en acide oléique, mais contenant encore des proportions assez considérables d'acide stéarique. Après un séjour prolongé dans un lieu froid, il se forme un dépôt dans le liquide, qui est décanté et livré au commerce, ou employé sous le nom d'*acide oléique*. C'est un acide impur qui contient, indépendamment de l'acide stéarique, une plus ou moins grande quantité d'acide oxyoléique provenant de l'oxydation de l'acide oléique au contact de l'air.

Pour obtenir l'acide oléique aussi pur que possible, il faut donc avoir recours à un procédé différent du précédent.

Après avoir saponifié par la potasse de l'huile d'olive ou d'amande, on décompose le savon par l'acide tartrique ; on lave la matière grasse acide, puis on la chauffe au bain-marie pendant quelques heures, avec la moitié de son poids d'oxyde de plomb préalablement réduit en poudre fine. Le mélange doit être ensuite agité avec deux fois environ son volume d'éther et abandonné au repos. L'éther dissout l'oléate acide de plomb ; on le décante et on le mêle avec de l'acide chlorhydrique faible. L'acide oléique est éliminé et se dissout dans l'éther : la dissolution éthérée monte à la surface du liquide aqueux ; on la décante, on la mêle avec de l'eau et l'on en chasse l'éther par la distillation. Le résidu est de l'acide oléique presque pur, qui ne contient qu'une faible proportion d'acide oxyoléique. Pour le débarrasser de ce dernier acide, on le sature par l'ammoniaque et l'on décompose par le chlorure de baryum le savon qui en résulte. Il se forme un précipité d'oléate et d'oxyoléate de baryte qu'on dessèche et qu'on traite par l'alcool bouillant ; la dissolution laisse déposer, en se refroidissant, des cristaux d'oléate de baryte, dont on sépare l'acide oléique à l'état de pureté au moyen de l'acide tartrique dissous dans l'eau bouillie et en prenant la précaution de faire cette décomposition, ainsi que les lavages de l'acide oléique, à l'abri du contact de l'air.

Le mode de purification que nous venons d'indiquer, est applicable aux acides oléiques du commerce.

Usages. — L'acide oléique a été appliqué par M. Péligot au foulage des laines; il est préférable aux huiles pour cet usage, parce qu'étant soluble dans le carbonate de soude, il peut être enlevé par ce réactif.

L'acide oléique provenant des fabriques de bougies sert à fabriquer des savons qui sont mous quand on le sature par de la potasse, mais qui présentent une consistance presque aussi solide que celle du savon de Marseille, lorsqu'on neutralise l'acide oléique par la soude.

OLÉATES.

L'acide oléique est monobasique; les oléates neutres ont pour formule générale : $MO,C^{36}H^{33}O^3$.

La composition des oléates acides est représentée par $MO,(C^{36}H^{33}O^3)^2$.

Les oléates neutres à base d'alcali sont solubles à froid dans l'eau, l'alcool absolu et l'éther. Les oléates acides sont liquides et insolubles.

L'acide oléique s'oxydant facilement au contact de l'air, il faut, pour obtenir les oléates à l'état de pureté, avoir recours à la méthode suivante :

On introduit dans un flacon un mélange intime d'oléate de baryte et du sulfate de la base que l'on veut faire entrer en combinaison avec l'acide oléique. Après avoir recouvert ce mélange d'alcool à 83°, on ferme le flacon et on le maintient pendant quelque temps à une douce chaleur. Il se produit du sulfate de baryte insoluble, et l'oléate formé reste dissous dans l'alcool. La liqueur, évaporée dans une atmosphère de gaz hydrogène, laisse pour résidu un oléate pur.

Oléate neutre de potasse. — Ce sel est blanc, friable, déliquescent à l'air, soluble dans l'alcool et dans 4 parties d'eau.

La dissolution aqueuse d'oléate de potasse se trouble quand on l'étend d'eau, et dépose un bisel gélatineux.

On prépare ordinairement l'oléate de potasse en chauffant un mélange formé de parties égales de potasse et d'acide oléique avec une petite quantité d'eau. Le sel ainsi produit est purifié par des dissolutions successives dans l'alcool.

Oléate neutre de soude. — L'oléate de soude cristallise facilement dans l'alcool. Il n'est pas déliquescent et se dissout sans altération dans 10 à 12 parties d'eau. On l'obtient comme l'oléate de potasse.

Oléate neutre d'ammoniaque. — Ce sel est gélatineux, soluble dans l'eau. On le produit en faisant digérer à froid l'acide oléique avec une dissolution aqueuse d'ammoniaque.

Oléate neutre de baryte. — L'oléate neutre de baryte est cristallin, et infusible à 100° lorsqu'il est pur.

Après s'être altéré au contact de l'air, ce sel fond au-dessous de 100°.

Les *oléates de chaux* et *de strontiane* présentent beaucoup d'analogie avec l'oléate de baryte.

Oléate neutre de magnésie. — Ce sel est grenu, mou et diaphane.

Oléate neutre de chrôme. — L'oléate de chrôme est amorphe et de couleur violette.

Oléate neutre de zinc. — L'oléate neutre de zinc présente l'aspect d'une poudre blanche. Il fond au-dessous de 100°.

Oléate neutre de cobalt. — Ce sel est pulvérulent et d'un vert bleuâtre.

Oléate neutre de nickel. — L'oléate de nickel est d'un vert-pomme.

Oléate neutre de plomb. — Ce sel est blanc, pulvérulent, très-léger, soluble dans l'éther, l'huile de naphte et l'essence de térébenthine. Il fond à 80°

L'oléate de plomb se prépare de la manière suivante : On introduit successivement dans un ballon de l'alcool et de l'acide oléique ; lorsque cet acide est dissous, on additionne la liqueur d'un excès de carbonate de soude sec, en ayant soin de chauffer doucement le ballon, afin de produire des vapeurs d'alcool, qui chassent l'air et empêchent ainsi l'oléate de soude formé de s'altérer. Dès que la dissolution présente une réaction alcaline, on la filtre, on l'étend d'une petite quantité d'eau, et on l'abandonne à elle-même, après avoir bouché le ballon. En y versant, quand elle est refroidie, une dissolution neutre d'acétate de plomb, on obtient un précipité blanc d'oléate de plomb pur. Ce sel doit être lavé rapidement à l'eau froide, et desséché dans le vide.

Oléate de cuivre. — Ce sel est vert et très-fusible.

Oléate d'argent. — L'oléate d'argent se produit par double décomposition. Il se réduit presque aussitôt après sa formation.

ÉTHER OLÉIQUE. $C^{40}H^{38}O^4 = C^4H^5O, C^{36}H^{33}O^3$.

C^{40}	3000,00	.....	77,41
H^{38}	475,00	.....	12,25
O^4	400,00	.....	10,34
	3875,00		100,00

L'éther oléique est incolore, d'une densité qui, à 18°, est égale à 0,87, soluble dans l'alcool, et décomposable par la distillation. L'azotate de

protoxyde de mercure le transforme, dans l'espace de vingt-quatre heures, en éther élaïdique.

Pour obtenir l'éther oléique, on dissout l'acide oléique dans 3 fois son volume d'alcool, puis on fait passer rapidement un courant de gaz acide chlorhydrique dans la dissolution. L'éthérification s'opère en quelques minutes, et l'éther produit se sépare de la liqueur.

On prépare aussi l'éther oléique en traitant l'acide oléique par un mélange d'acide sulfurique et d'alcool. (M. LAURENT.)

OLÉATE DE MÉTHYLÈNE. $C^{38}H^{36}O^4 = C^2H^3O,C^{36}H^{33}O^3$.

C^{38}	2850,00		77,02
H^{36}	450,00		12,16
O^4	400,00		10,82
	3700,00		100,00

Cet éther est oléagineux, d'une densité égale à 0,879. Il se transforme en éther élaïdique sous l'influence de l'azotate de protoxyde de mercure. (M. LAURENT.)

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES ACIDES STÉARIQUE ET MARGARIQUE.

L'acide stéarique donne par la distillation une quantité considérable d'acide margarique; mais ce dernier acide n'est pas pur, il est accompagné d'une substance neutre particulière, la *margarone* $C^{66}H^{66}O^2$, d'un hydrogène carboné $C^{34}H^{34}$, d'une petite quantité d'eau et d'acide carbonique.

Quatre équivalents d'acide stéarique donnent naissance, par la distillation, à 5 équivalents d'acide margarique, 1 équivalent de margarone, 1 équivalent d'un hydrogène carboné ($C^{34}H^{34}$), 2 équivalents d'eau et 2 équivalents d'acide carbonique. (M. REDTENBACHER.)

La distillation de l'acide margarique fournit les mêmes produits que celle de l'acide stéarique; mais la plus grande partie de l'acide margarique se volatilise sans avoir subi d'altération.

MARGARONE. $C^{66}H^{66}O^2$.

C^{66}	4950,00		82,84
H^{66}	825,00		13,80
O^2	200,00		3,36
	5975,00		100,00

La margarone a été découverte par M. Bussy. Elle se produit, comme nous venons de l'indiquer, dans la distillation de l'acide stéarique. Sa

composition, rapprochée de celle de l'acide margarique hydraté, dont elle ne diffère que par de l'acide carbonique et de l'eau, indique nettement que la margarone provient de la décomposition même de l'acide margarique :

$$\underbrace{(C^{34}H^{34}O^4)^2}_{\text{Acide margarique.}} = \underbrace{C^{66}H^{66}O^2}_{\text{Margarone.}} + 2CO^2 + 2HO.$$

La margarone est blanche, nacrée, très-friable et s'électrise par le frottement ; elle fond à 76° et reste diaphane après la solidification. Soumise à l'action de la chaleur, la margarone distille en partie sans altération ; mais une partie plus ou moins considérable se détruit en produisant des composés liquides qui paraissent identiques avec ceux que l'on observe quand on distille les acides stéarique et margarique sur un excès de chaux.

La margarone est insoluble dans l'eau, soluble dans 50 parties d'alcool et dans 5 parties seulement d'éther bouillant. Elle n'a reçu jusqu'à présent aucun emploi dans l'industrie.

Pour préparer la margarone avec facilité, on distille un mélange formé de 2 parties d'acide margarique et de 1 partie de chaux. Le produit de la distillation, cristallisé deux ou trois fois dans l'éther, consiste en margarone pure.

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ACIDE OLÉIQUE.

L'acide oléique, soumis à la distillation, donne de l'acide caprylique, de l'acide caproïque et de l'acide sébacique. La présence de ce dernier acide parmi les produits de la distillation caractérise l'acide oléique.

ACIDE SÉBACIQUE. $C^{10}H^8O^3,HO$.

C^{10}	750,00		59,40
H^8	100,00		7,92
O^3	300,00		23,76
HO	112,50		8,92
	1262,50		100,00

L'acide sébacique ou sébique a été découvert par M. Thenard.

PROPRIÉTÉS. — Cet acide offre l'aspect de paillettes blanches, d'un éclat nacré, qui sont peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'alcool et l'éther, fusibles à 127° et volatiles sans décomposition. Sa densité est de 0,721. Il brûle avec une flamme blanche, éclairante, bordée de bleu.

Le chlore attaque l'acide sébacique sous l'influence de la radiation

solaire, et produit deux corps chlorés, dérivés par substitution, qui ont pour formules :

$$C^{10}H^{8}ClO^{4}.$$
$$C^{10}H^{7}Cl^{2}O^{4}.$$

(M. Carlet.)

L'action de l'acide azotique sur l'acide sébacique est peu connue : d'après M. Schlieper, l'acide azotique convertit lentement l'acide sébacique en acide pyrotartrique; suivant M. Carlet, l'acide sébacique, traité par l'acide azotique, se transforme en acide succinique.

La potasse caustique en fusion réagit sur l'acide sébacique, il se dégage de l'hydrogène, et l'on obtient un sel de potasse dont l'acide est liquide et volatil. (M. Gerhardt.)

Préparation. — L'acide sébacique se forme par l'action de la chaleur sur l'oléine ou sur l'acide oléique. Les corps gras, soumis à la distillation, fournissent des quantités d'acide sébacique d'autant plus grandes qu'ils sont plus riches en oléine ou en acide oléique.

On prépare ordinairement l'acide sébacique en distillant l'acide oléique. Il passe dans le récipient un liquide doué d'un pouvoir réfringent considérable, qui se compose en majeure partie d'acide sébacique et de carbures d'hydrogène huileux. En traitant à plusieurs reprises le mélange par l'eau bouillante, on en extrait l'acide sébacique, qui cristallise à mesure que les dissolutions aqueuses se refroidissent.

L'acide sébacique ainsi obtenu est légèrement coloré en jaune; il possède une odeur empyreumatique prononcée, et, de plus, il renferme de petites quantités d'acide caproïque et caprylique. Pour le purifier, on le combine avec la soude. Le sébacate de soude est décoloré par le noir animal, desséché au bain-marie, pulvérisé, et traité à une douce chaleur par l'alcool absolu, qui dissout le caproate et le caprylate de soude avec lesquels le sébacate est mélangé. On reprend alors ce sel par l'eau bouillante, puis on verse un léger excès d'acide chlorhydrique dans la dissolution. L'acide sébacique se dépose par le refroidissement. On le soumet à de nouvelles cristallisations.

On produit aussi l'acide sébacique en distillant l'huile de ricin avec de la potasse en dissolution concentrée. Sous l'influence de cet alcali, l'acide ricinoléique, qui forme avec la glycérine la partie essentielle de l'huile de ricin, perd de l'hydrogène, donne de l'alcool caprylique et du sébacate de potasse :

$$\underbrace{C^{36}H^{34}O^{6}}_{\text{Acide ricinoléique.}} + 2(KO,HO) = 2H + \underbrace{C^{16}H^{18}O^{2}}_{\text{Alcool caprylique.}} + \underbrace{2(KO,C^{10}H^{8}O^{3})}_{\text{Sébacate de potasse.}}.$$

(M. Bouis.)

Nous placerons ici un acide particulier, l'acide ipomiqué, qui présente la même composition et, à l'exception du point de fusion, tous les caractères de l'acide sébacique.

Acide ipomique. — L'acide ipomique cristallise en aiguilles blanches, qui sont fusibles à 104°, volatiles, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'eau bouillante, l'alcool et l'éther. Cet acide forme avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des sels très-solubles dans l'eau. Les ipomates de baryte et de chaux sont peu solubles.

On obtient l'acide ipomique, en traitant par l'acide azotique l'acide rhodéorétinique $C^{43}H^{36}O^{21}$, dérivé de la résine de jalap. (M. MAYER.)

SÉBACATES.

L'acide sébacique est monobasique : les sébacates neutres ont pour formule générale $MO,C^{10}H^8O^3$. On a obtenu des sébacates acides dont la composition peut être représentée par $MO,(C^{10}H^8O^3)^2$.

Les sébacates à base d'alcalis ou d'oxydes alcalino-terreux se dissolvent facilement dans l'eau ; les autres sébacates sont insolubles ou fort peu solubles.

Excepté le sébacate acide d'ammoniaque, les bisels formés par l'acide sébacique s'altèrent facilement.

Sébacate neutre de potasse. $KO,C^{10}H^8O^3$. — Ce sel cristallise en mamelons inaltérables à l'air, très-solubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool anhydre. Pour l'obtenir, on neutralise une dissolution d'acide sébacique par du carbonate de potasse.

Sébacate neutre de soude. — Le sébacate de soude forme des mamelons blancs, assez solubles dans l'eau.

Sébacate neutre d'ammoniaque. — Ce sel est cristallisable et fort soluble dans l'eau ; il s'altère par la dessiccation.

Sébacate acide d'ammoniaque. — Le sébacate acide d'ammoniaque est cristallin et peu soluble dans l'alcool.

Sébacate neutre de chaux. $CaO,C^{10}H^8O^3$ (à 100°). — Ce sel est blanc, peu soluble dans l'eau et cristallisable. On le produit en précipitant le sébacate neutre d'ammoniaque par le chlorure de calcium.

Sébacate neutre de sesquioxyde de fer. — Le sébacate de sesquioxyde de fer est amorphe, de couleur de chair, fusible et décomposable par l'action de la chaleur.

Sébacate neutre de plomb. — Ce composé est blanc et amorphe ; il se convertit en un sel basique lorsqu'on le traite par l'ammoniaque.

Sébacate neutre de cuivre. — Ce sel est d'un bleu verdâtre, fusible et décomposable par l'action de la chaleur. On l'obtient par double décomposition.

Les eaux mères dans lesquelles s'est déposé le sébacate neutre de cuivre donnent par l'évaporation libre des grains cristallins, de couleur verte.

Sébacate neutre d'argent. $AgO,C^{10}H^8O^3$. — Le sébacate d'argent est blanc, amorphe, peu soluble dans l'eau. Ce sel, chauffé dans un tube de verre, donne un sublimé blanc cristallin, et laisse un résidu d'argent métallique. On prépare le sébacate d'argent en versant une dissolution de sébacate neutre d'ammoniaque dans une dissolution d'azotate d'argent.

Sébacate de protoxyde de mercure. — Ce sel se précipite lorsqu'on verse dans une dissolution d'azotate de protoxyde de mercure de l'acide sébacique dissous dans un sébacate soluble.

ÉTHER SÉBACIQUE. $C^{14}H^{13}O^4 = C^4H^5O,C^{10}H^8O^3$.

C^{14}.....	1050,00	.....	65,11
H^{13}.....	162,50	.....	10,07
O^4.....	400,00	.....	24,82
	1612,50		100,00

L'éther sébacique est oléagineux, d'une odeur agréable qui rappelle celle du melon, volatil, et plus léger que l'eau ; il se solidifie à — 9°. On le prépare en faisant agir l'acide chlorhydrique gazeux sur l'acide sébacique dissous dans l'alcool.

L'action de l'ammoniaque sur l'éther sébacique donne la *sébacamide*.

SÉBACATE DE MÉTHYLÈNE. $C^{12}H^{11}O^4 = C^2H^3O,C^{10}H^8O^3$.

C^{12}.....	900,00	.....	62,60
H^{11}.....	137,50	.....	9,56
O^4.....	400,00	.....	27,84
	1437,50		100,00

Le sébacate de méthylène, ou éther sébacique de l'esprit de bois, est solide, d'une odeur faible. Il entre en fusion à 25° et cristallise par le refroidissement en fort belles aiguilles. La potasse en dissolution le décompose en acide sébacique et en alcool méthylique. L'ammoniaque le convertit en sébacamide.

On obtient le sébacate de méthylène en dissolvant l'acide sébacique dans l'acide sulfurique concentré; en ajoutant, par petites quantités à la fois, de l'alcool méthylique dans la dissolution, et en y versant ensuite de l'eau qui précipite le sébacate de méthylène. Cet éther est d'abord lavé avec une eau alcaline, puis avec de l'eau distillée; on le fait ensuite cristalliser dans l'alcool.

SÉBACAMIDE. $C^{10}H^{10}AzO^2$.

C^{10}	750,00		60,00
H^{10}	125,00		10,00
Az	175,00		14,00
O^2	200,00		16,00
	1250,00		100,00

Cette substance est blanche, grenue, insoluble dans l'eau froide, dans l'ammoniaque, et soluble dans l'eau bouillante. Elle se dissout aussi à chaud dans l'alcool, qui la dépose presque en totalité par le refroidissement.

L'eau transforme lentement la sébacamide en sébacate neutre d'ammoniaque. (M. CARLET.)

Lorsqu'on met la sébacamide en contact, à froid, avec une dissolution concentrée de potasse, elle ne paraît pas s'altérer; mais dès qu'on porte le mélange à l'ébullition, il se dégage de l'ammoniaque.

Pour obtenir la sébacamide, on abandonne à lui-même dans un vase fermé un mélange formé d'une dissolution alcoolique d'éther sébacique et d'une dissolution concentrée d'ammoniaque. (M. ROWNEY.)

ACIDE SÉBACAMIQUE. $C^{10}H^9AzO^5,HO$.

C^{10}	750,00		45,45
H^9	112,50		6,81
Az	175,00		10,60
O^5	500,00		30,33
HO	112,50		6,81
	1650,00		100,00

L'acide sébacamique est grenu et soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'ammoniaque.

La dissolution aqueuse de l'acide sébacamique rougit le tournesol. Elle dégage de l'ammoniaque lorsqu'on la chauffe avec de la potasse caustique.

Le sébacamate d'ammoniaque précipite l'acétate de plomb et l'azotate d'argent.

L'acide sébacamique existe tout formé dans les eaux mères provenant de la préparation de la sébacamide. Pour l'en retirer, on concentre ces

eaux mères, puis on y verse de l'acide chlorhydrique. Il se forme aussitôt un précipité abondant d'acide sébacamique. Cet acide ainsi obtenu est lavé à l'eau froide, et repris par l'ammoniaque, qui le sépare d'une petite quantité de sébacamide avec laquelle il se trouve ordinairement mélangé. On décompose ensuite le sel ammoniacal par l'acide chlorhydrique, et l'on soumet l'acide sébacamique à une dernière cristallisation.

(M. Rowney.)

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LES ACIDES STÉARIQUE ET MARGARIQUE.

On a vu précédemment que l'acide margarique ne diffère de l'acide stéarique que par une proportion plus considérable d'oxygène; aussi ce dernier acide est-il transformé rapidement en acide margarique par divers corps oxydants, et particulièrement par l'acide azotique. Ce changement remarquable s'effectue sans dégagement d'acide carbonique; il consiste en une simple oxydation de l'acide stéarique : l'acide margarique est le produit unique de la réaction. La transformation de l'acide stéarique en acide margarique peut donc être représentée par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{68}H^{68}O^{7}}_{\text{Acide stéarique.}} + O = \underbrace{2(C^{34}H^{34}O^{4})}_{\text{Acide margarique.}}.$$

En prolongeant l'action de l'acide azotique sur l'acide margarique, il se manifeste une réaction secondaire pendant laquelle il se produit deux autres acides : l'un de ces acides est l'*acide subérique*, qui avait été obtenu en traitant le liége par l'acide azotique; l'autre est l'*acide succinique*, qui était préparé jusqu'alors en décomposant le succin par l'acide azotique ou par la chaleur.

ACIDE SUBÉRIQUE. $C^{8}H^{6}O^{3},HO$.

C^{8}	600,00		55,17
H^{6}	75,00		6,89
O^{3}	300,00		27,58
HO	112,50		10,36
	1087,50		100,00

Cet acide se présente ordinairement sous la forme d'une poudre blanche, cristalline, inodore, d'une saveur légèrement acide, inaltérable à l'air, rougissant faiblement la teinture de tournesol.

L'acide subérique est soluble dans 100 parties d'eau froide et dans le double environ de son poids d'eau bouillante. Il se dissout dans 10 parties d'éther froid et dans son poids d'alcool bouillant; il fond vers 124°, et se sublime à une température plus élevée, sans éprouver une altération bien sensible.

Lorsqu'on distille l'acide subérique avec de la chaux vive, il se produit un corps liquide qui a pour formule C^6H^7O et que l'on a nommé *subérone*.

(M. Boussingault.)

L'action de l'aniline sur l'acide subérique donne deux anilides, la *subéranilide* et l'*acide subéranilique*, qui ont pour formules :

$$C^{20}H^{12}AzO^2.$$
$$C^{14}H^9AzO^5,HO.$$

(MM. Laurent et Gerhardt.)

L'acide subérique peut être produit par l'action de l'acide azotique sur le liége et sur les écorces de plusieurs arbres, tels que le cerisier, le bouleau, le prunier, et sur la plupart des corps gras.

On prépare facilement l'acide subérique en faisant bouillir pendant plusieurs jours l'acide stéarique avec un grand excès d'acide azotique. On obtient une dissolution acide, limpide, qui renferme, outre l'*acide subérique*, une assez forte proportion d'*acide succinique* presque pur. Cette solution, convenablement concentrée, laisse déposer, au bout de vingt-quatre heures, une masse presque liquide qu'on purifie par des lavages à l'eau froide et par plusieurs cristallisations dans l'eau chaude.

(M. Broméis.)

SUBÉRATES.

L'acide subérique est considéré par quelques chimistes comme monobasique, et par d'autres comme bibasique ; lorsqu'il est considéré comme monobasique, les subérates neutres ont pour formule générale : $MO,C^8H^6O^3$.

Les subérates sont précipités par les acides énergiques, qui en séparent l'acide subérique. Leur saveur est salée.

Lorsqu'on les soumet à l'action de la chaleur, une partie de l'acide subérique se détruit, tandis que l'autre se sublime.

Les *subérates alcalins* sont solubles dans l'eau et cristallisables. Leur dissolution produit dans les sels de plomb et d'argent des précipités blancs dont la composition peut être représentée par $PbO,C^8H^6O^3$ et $AgO,C^8H^6O^3$.

La baryte, la strontiane, la chaux et la magnésie forment avec l'acide subérique des sels pulvérulents et assez solubles dans l'eau.

Le *subérate d'alumine* est amorphe et soluble dans l'eau.

Le *subérate de manganèse* cristallise en mamelons. Ce sel est soluble dans l'eau.

Les *subérates de fer, d'étain, de cuivre, d'uranium* et *de protoxyde de mercure* sont des précipités insolubles dans l'eau.

Le *subérate de zinc* est blanc ; il se produit par double décomposition.

ÉTHER SUBÉRIQUE. $C^{12}H^{11}O^4 = C^4H^5O,C^8H^6O^3$.

C^{12}	900,00		62,60
H^{11}	137,50		9,56
O^4	400,00		27,84
	1437,50		100,00

L'éther subérique est liquide, incolore, d'une odeur très-faible et d'une saveur particulière. Sa densité, prise à 18°, est égale à 1,003. Il bout à 260° et distille sans se décomposer. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et l'éther.

Le chlore, en agissant sur l'éther subérique, donne naissance à un *éther subérique chloré* $C^4H^4ClO,C^8H^6O^3$.

La potasse, dissoute dans l'alcool, attaque l'éther subérique et produit du subérate de potasse.

Sous l'influence du gaz ammoniac, l'éther subérique se convertit en *subéramide* $C^8H^8AzO^2$.

Pour obtenir l'éther subérique, on peut faire réagir du gaz acide chlorhydrique sur une dissolution d'acide subérique dans l'alcool, ou bien soumettre à la distillation un mélange formé de 2 parties d'acide subérique, 4 parties d'alcool et 1 partie d'acide sulfurique. (M. LAURENT.)

SUBÉRATE DE MÉTHYLÈNE. $C^{10}H^9O^4 = C^2H^3O,C^8H^6O^3$.

C^{10}	750,00		59,40
H^9	112,50		8,91
O^4	400,00		31,69
	1262,50		100,00

Le subérate de méthylène, ou éther subérique de l'esprit de bois, présente la plus grande analogie avec l'éther subérique de l'alcool. Sa densité, déterminée à la température de 18°, a été trouvée égale à 1,014. On le prépare comme l'éther subérique ordinaire. (M. LAURENT.)

ACIDE SUCCINIQUE. $C^8H^3O^5,3HO$.

C^8	600,00		40,67
H^3	37,50		2,54
O^5	500,00		33,89
$(HO)^3$	337,50		22,90
	1475,00		100,00

Les chimistes ne sont pas d'accord sur la formule de l'acide succinique. On l'a considéré pendant longtemps comme un acide monobasique dont

l'équivalent était exprimé par $C^4H^2O^3,HO$; mais les expériences de MM. Fehling, Cahours et Malaguti tendent à placer l'acide succinique parmi les acides tribasiques. Dans cette hypothèse, il correspond à l'acide phosphorique et a pour formule $C^8H^3O^5,3HO$; l'acide, sublimé plusieurs fois, que M. F. d'Arcet considérait comme anhydre ($C^4H^2O^3$), serait monohydraté, $C^8H^3O^5,HO$, et correspondrait à l'acide métaphosphorique PhO^5,HO.

PROPRIÉTÉS. — L'acide succinique est incolore, transparent, sans odeur, d'une saveur nauséabonde. L'eau bouillante en dissout la moitié, et l'eau froide, le cinquième de son poids. Il est très-soluble dans l'alcool, mais peu soluble dans l'éther. Il fond à 180° et bout à une température plus élevée en perdant de l'eau. Le chlore, l'acide sulfurique et l'acide azotique concentré et bouillant sont sans action sur l'acide succinique.

Lorsqu'on soumet l'acide succinique à la distillation, en présence d'un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde de manganèse, il se forme de l'acide acétique. (M. TROMMSDORFF.)

Si on le fond avec de la potasse caustique, il se décompose, dégage un carbure d'hydrogène, et laisse un résidu d'oxalate de potasse.

(MM. LIEBIG et WŒHLER.)

ÉTAT NATUREL. — L'existence de l'acide succinique a été signalée par M. Zwenger dans les feuilles d'absinthe, par M. A. Chevallier dans une essence de cumin qui avait longtemps subi l'action de l'air, et par MM. Lecanu, Serbat et Unverdorben, dans la résine de plusieurs plantes conifères.

Les expériences de M. Piria sur l'asparagine ont démontré que cette substance, qui peut être considérée comme l'amide de l'acide malique, se transforme, par l'action lente de l'eau, en succinate d'ammoniaque : M. Dessaignes a reconnu que cette sorte de fermentation succinique s'étend à l'acide malique et au malate de chaux. Comme les jeunes pousses des plantes qui composent la famille des légumineuses contiennent toutes de l'asparagine, il en résulte que ces plantes doivent produire de l'acide succinique, lorsqu'on les abandonne, au contact de l'eau, à une décomposition spontanée.

PRÉPARATION. — L'acide succinique, qu'on a préparé pendant longtemps en soumettant le succin à l'action de la chaleur ou en le traitant par les alcalis caustiques, peut être obtenu en faisant réagir à chaud l'acide azotique sur des corps gras très-divers, parmi lesquels nous citerons le blanc de baleine, la cire, les acides margarique et stéarique. La décomposition de ces matières grasses par l'acide azotique est toujours lente; elle donne lieu à un dégagement considérable de vapeurs rutilantes et à un mélange formé principalement d'acides subérique et

succinique. Après avoir séparé par cristallisation la plus grande partie de l'acide subérique, on concentre les eaux mères de cet acide; elles laissent déposer des cristaux d'acide succinique que l'on comprime et qu'on dessèche; on les lave avec l'éther froid, qui leur enlève l'acide subérique avec lequel ils étaient mêlés, et on leur fait subir une nouvelle purification en les distillant et en les redissolvant une seconde fois dans l'eau bouillante; ils se séparent de cette dernière dissolution à l'état de pureté.

La fermentation du malate de chaux donne de grandes quantités d'acide succinique : 1500 grammes de malate de chaux fournissent de 450 à 480 grammes d'acide succinique pur. (M. Liebig.)

Voici les conditions dans lesquelles cette fermentation doit s'accomplir :

On délaye 1500 grammes de malate de chaux brut dans 5000 grammes d'eau tiède, et après avoir ajouté à ce mélange 120 grammes de fromage en putréfaction, on le maintient pendant cinq ou six jours à la température de 40°. La réaction s'opère, de l'acide carbonique se dégage, tandis que du carbonate et du succinate de chaux se déposent à l'état cristallin. Ces deux sels, recueillis sur un filtre de toile, sont lavés à plusieurs reprises avec de l'eau froide; on les agite ensuite avec de l'acide sulfurique étendu, employé en quantité suffisante pour chasser l'acide carbonique. Lorsque l'effervescence a cessé, on additionne la masse d'une quantité d'acide sulfurique égale à la première, on fait bouillir et l'on filtre dès que les cristaux sont dissous. La liqueur filtrée, étant concentrée jusqu'à ce qu'il se forme à sa surface une pellicule, laisse précipiter du sulfate de chaux et de l'acide succinique quand on y verse de l'acide sulfurique. En traitant le précipité par l'eau bouillante, on en extrait l'acide succinique, qu'on purifie par la distillation et par des cristallisations successives.

SUCCINATES.

L'acide succinique, étant considéré comme un acide tribasique, forme trois séries de sels :

$(MO)^3,C^8H^3O^5$. . . Sels neutres.
$MO,HO,C^8H^3O^5$. . . } Sels acides.
$MO,(HO)^2,C^8H^3O^5$. . }

On connaît aussi plusieurs sous-sels.

Les succinates de potasse, de soude, et principalement le succinate d'ammoniaque, produisent dans les sels de sesquioxyde de fer un précipité gélatineux de couleur cannelle.

Presque tous les succinates ne subissent aucune altération sous l'influence d'une température de 200°. Si, après les avoir mélangés avec du bisulfate ou du biphosphate de soude, on les soumet à la distillation,

ils donnent un sublimé cristallin d'acide succinique monohydraté $C^8H^3O^5$,HO.

Succinate neutre de potasse. — Ce sel est cristallin, déliquescent, soluble dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Il perd à 100° son eau de cristallisation. Pour l'obtenir, on sature une dissolution d'acide succinique par le carbonate de potasse, et après avoir filtré la liqueur, on l'évapore jusqu'à cristallisation.

Succinate acide de potasse. — Le succinate acide de potasse cristallise en prismes à six faces, réguliers et transparents. Ce sel est efflorescent à l'air, soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il devient anhydre lorsqu'on le maintient pendant quelque temps à 100°.

On prépare le succinate acide de potasse en saturant par le carbonate de potasse une quantité pesée d'acide succinique, et en ajoutant ensuite dans la liqueur une quantité d'acide succinique égale à celle qui a été neutralisée. Le sel se dépose à l'état cristallin par l'évaporation.

Les feuilles d'absinthe renferment du succinate acide de potasse.

Succinate suracide de potasse. — Ce sel s'obtient tantôt à l'état anhydre, tantôt à l'état hydraté. Pour le produire, on neutralise par du carbonate de potasse 1 partie d'acide succinique dissous dans l'eau bouillante, puis on ajoute dans la liqueur 3 parties d'acide succinique. Le succinate suracide de potasse cristallise par le refroidissement.

(M. Feuling.)

Succinate neutre de soude. — Le succinate neutre de soude présente l'aspect de prismes incolores à base rhomboïdale, qui sont très-solubles dans l'eau et l'alcool. Ce sel perd 40 pour 100 d'eau à 100°. On l'obtient comme le succinate neutre de potasse.

Succinate acide de soude. — Ce sel cristallise sous deux formes différentes. Il se présente ordinairement en prismes aplatis, efflorescents à l'air, qui contiennent 27,8 pour 100 d'eau de cristallisation. On l'obtient plus rarement en cristaux confus, inaltérables au contact de l'air, qui renferment 20,4 pour 100 d'eau de cristallisation.

Le succinate acide de soude se prépare comme le sel de potasse correspondant.

Succinate neutre d'ammoniaque. — Le succinate neutre d'ammoniaque cristallise en prismes à six faces, qui sont très-solubles dans l'eau et l'alcool. Ces cristaux perdent de l'ammoniaque au contact de l'air ; ils donnent de la bisuccinamide, lorsqu'on les soumet à la distillation.

Les chlorures doubles de platine et de potassium, de platine et d'am-

moniaque, sont solubles dans les dissolutions de succinate neutre d'ammoniaque. (M. Dœpping.)

Le succinate d'ammoniaque est employé dans l'analyse chimique ; il forme dans les sels neutres de sesquioxyde de fer un précipité brun qui, calciné au contact de l'air, laisse un résidu de peroxyde de fer dont le poids fait connaître celui du métal.

Pour obtenir le succinate neutre d'ammoniaque, il faut sursaturer une dissolution d'acide succinique par l'ammoniaque caustique, et abandonner ensuite la liqueur dans une capsule, que l'on recouvre d'une cloche, après l'avoir entourée de chaux vive en fragments. Le succinate d'ammoniaque cristallise au bout de peu de temps.

Les dissolutions aqueuses d'asparagine, qui fermentent au contact de l'air, déposent du succinate neutre d'ammoniaque. (M. Piria.)

Succinate neutre de baryte. — Ce sel est blanc, cristallin, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans les acides chlorhydrique, azotique, acétique étendus, insoluble dans l'alcool et l'ammoniaque. On le produit en précipitant le chlorure de baryum par le succinate neutre de soude.

Succinate neutre de strontiane. — Le succinate de strontiane est blanc, cristallisable, soluble dans l'eau, l'acide chlorhydrique, l'acide succinique, et insoluble dans l'alcool. On l'obtient en précipitant un sel de strontiane par le succinate neutre de soude.

Succinate neutre de chaux. — Ce sel cristallise avec des quantités d'eau différentes, selon qu'il a été préparé à froid ou à chaud.

Lorsqu'on verse une dissolution froide et moyennement concentrée de succinate neutre de soude dans une dissolution froide de chlorure de calcium, il se dépose au bout de quelque temps des cristaux aciculaires de succinate neutre de chaux, qui sont peu solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool. Ces cristaux renferment 27,7 pour 100 d'eau de cristallisation qu'ils perdent à 120°.

Les mêmes dissolutions, mélangées à chaud, laissent déposer de fines aiguilles, qui contiennent seulement 10,3 pour 100 d'eau de cristallisation.

Le succinate de chaux, soumis à la distillation, donne un liquide brun, d'une odeur empyreumatique fort désagréable. Ce produit, rectifié plusieurs fois à la température de 120°, devient incolore et fluide ; on l'a nommé *succinome*. (M. F. d'Arcet.)

Succinate acide de chaux. — Le succinate acide de chaux forme des prismes incolores et peu solubles dans l'eau. Ce sel n'est pas stable ; il se décompose lorsqu'on le porte à la température de 150° ; l'alcool lui enlève une partie de son acide et le convertit en sel neutre.

On obtient le succinate acide de chaux en évaporant convenablement une dissolution de succinate neutre de chaux dans l'acide succinique.

Succinate neutre de magnésie. — Le succinate neutre de magnésie présente l'aspect de cristaux prismatiques, incolores. Ce sel devient anhydre à 130°. Il est très-soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool.

La dissolution de succinate neutre de magnésie se trouble lorsqu'on y verse de l'ammoniaque, et dépose un sous-sel blanc et pulvérulent.

Le succinate neutre de magnésie forme avec le succinate de potasse correspondant un sel cristallisable.

On produit le succinate neutre de magnésie en saturant par le carbonate de magnésie une dissolution d'acide succinique.

Succinate neutre de manganèse. — Ce sel forme des prismes rhomboïdaux ou des tables quadrangulaires de couleur améthyste, qui sont inaltérables à l'air et solubles dans l'eau.

Le succinate neutre de manganèse perd à 100° son eau de cristallisation. On le prépare en neutralisant une dissolution d'acide succinique par le carbonate de manganèse.

Succinate de protoxyde de fer. — Ce sel est d'un gris-verdâtre, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'acide succinique, l'ammoniaque et les sels ammoniacaux. On l'obtient en précipitant un sel de protoxyde de fer par un succinate neutre à base d'alcali.

Succinate de sesquioxyde de fer. — Le succinate de sesquioxyde de fer est le précipité de couleur cannelle qui se produit lorsqu'on verse un succinate soluble, et particulièrement le succinate neutre d'ammoniaque, dans un sel de fer au maximum.

Dans le dosage du fer, on précipite quelquefois ce métal à l'état de succinate de sesquioxyde de fer, qui, calciné au contact de l'air dans un creuset de platine, laisse un résidu de sesquioxyde de fer pur.

Succinate neutre de protoxyde de chrôme. — Ce sel est d'un rouge écarlate. Il se forme lorsqu'on mélange deux dissolutions, l'une de succinate neutre de soude, et l'autre de protochlorure de chrôme.

Succinate neutre de zinc. — Le succinate neutre de zinc est blanc, cristallin, peu soluble dans l'eau et dans l'acide succinique, insoluble dans l'alcool, assez soluble dans les acides minéraux, la potasse et l'ammoniaque. On le produit en faisant réagir une dissolution bouillante d'acide succinique sur du carbonate de zinc nouvellement préparé.

Succinate de cadmium. — Ce sel forme des prismes radiés, incolores, qui sont très-solubles dans l'eau. On le prépare comme le succinate neutre de zinc.

L'alcool décompose le succinate de cadmium en deux autres sels. (M. JOHN.)

Succinate de cobalt. — Ce sel est le précipité couleur fleur de pêcher que les succinates neutres à base d'alcali forment dans les dissolutions concentrées des sels de cobalt.

Succinate neutre de nickel. — Le succinate neutre de nickel offre l'aspect de mamelons verts, solubles dans l'eau, l'acide acétique, l'ammoniaque, et insolubles dans l'alcool. Ce sel perd son eau de cristallisation à 100°. Pour l'obtenir, on traite l'oxyde de nickel hydraté par une dissolution bouillante d'acide succinique, et après avoir filtré la liqueur, on l'abandonne à l'évaporation, au-dessus d'un vase contenant de l'acide sulfurique concentré.

Succinate neutre de plomb. — Le succinate neutre de plomb est blanc, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'acide azotique étendu et la potasse caustique. On l'obtient en versant une dissolution de succinate neutre de soude dans une dissolution d'acétate de plomb. Si l'on opère à froid, le succinate de plomb se précipite immédiatement à l'état amorphe, tandis que le même sel se dépose lentement, et sous la forme d'une poudre cristalline, quand on mélange les liqueurs à chaud.

Le sous-acétate de plomb produit dans une dissolution bouillante d'acide succinique un précipité de succinate neutre de plomb.

Il existe plusieurs succinates basiques de plomb dont l'existence a été signalée par M. Fehling.

Succinate neutre de cuivre. — Ce sel est cristallin, d'un vert bleuâtre, peu soluble dans l'eau et l'acide succinique, assez soluble dans l'acide acétique, insoluble dans l'alcool et l'éther. On le prépare en faisant réagir une dissolution bouillante d'acide succinique sur du carbonate de cuivre nouvellement préparé.

Succinate neutre de peroxyde d'uranium. — Le succinate neutre de peroxyde d'uranium est cristallin, d'un jaune pâle, peu soluble dans l'eau et insoluble dans l'alcool. Il devient anhydre lorsqu'on le maintient quelque temps à la température de 240°. Pour l'obtenir, on peut :

1° Dissoudre dans de l'eau 1 partie d'acide succinique et 4 parties d'azotate de peroxyde d'uranium cristallisé, évaporer la liqueur à siccité, et laver le résidu avec une petite quantité d'eau.

2° Évaporer convenablement un mélange formé de dissolutions d'azotate de peroxyde d'uranium et de succinate acide de soude.

Le succinate neutre de peroxyde d'uranium produit des sels doubles avec les succinates neutres de potasse ou de soude.

Succinate de protoxyde de mercure. — Ce sel est blanc, insoluble dans l'eau, l'acide succinique et l'alcool, très-soluble dans l'acide azotique. On le produit en précipitant l'azotate de protoxyde de mercure par un succinate neutre à base d'alcali.

Succinate neutre de bioxyde de mercure. — Le succinate de bioxyde de mercure est le précipité blanc que l'on obtient en versant une dissolution de succinate de soude dans une dissolution d'acétate de bioxyde de mercure.

Succinate neutre d'argent. — Le succinate neutre d'argent est blanc, peu soluble dans l'eau et l'acide acétique, très-soluble dans l'acide azotique et l'ammoniaque. On le produit en mélangeant deux dissolutions, l'une d'azotate d'argent et l'autre de succinate neutre de soude.

ACIDE SUCCINIQUE MONOHYDRATÉ. $C^8H^3O^5,HO$.

C^8	600,00		48,00
H^3	37,75		3,00
O^2	500,00		40,00
HO	112,50		9,00
	1250,20		100,00

Cet acide est blanc, soluble dans l'eau et l'alcool. Il s'hydrate rapidement au contact de l'eau bouillante, et donne de la succinamide quand on le traite par le gaz ammoniac. (M. F. D'ARCET.)

Le perchlorure de phosphore convertit l'acide succinique monohydraté en chlorure de succinyle. (MM. GERHARDT et CHIOZZA.)

Pour obtenir l'acide succinique monohydraté, on distille à deux ou trois reprises différentes l'acide succinique ordinaire sur l'acide phosphorique sec, ou bien on chauffe l'acide succinique trihydraté avec du perchlorure de phosphore. (MM. GERHARDT et CHIOZZA.)

CHLORURE DE SUCCINYLE. $C^8H^4O^4Cl^2$.

C^8	600,00		30,98
H^4	75,00		2,58
O^4	400,00		20,65
Cl^2	886,40		45,79
	1961,40		100,00

Le chlorure de succinyle est oléagineux, fumant, d'une odeur suffocante, d'une densité égale à 1,39. Il distille à 190° en subissant une décomposition partielle. Lorsqu'on l'abandonne au contact de l'air humide, il s'altère et donne de l'acide succinique trihydraté. L'ammoniaque le

dissout promptement en dégageant de la chaleur. L'alcool anhydre, mis en contact avec le chlorure de succinyle, se convertit en éther succinique.

Sous l'influence du chlorure de succinyle, l'aniline se transforme en succinanilide.

Le chlorure de succinyle se prépare en soumettant à la distillation un mélange formé de quantités équivalentes d'acide succinique monohydraté et de perchlorure de phosphore. On recueille seulement les produits qui passent dans le récipient entre 180° et 195°, et on les rectifie une dernière fois à la température de 190°. (MM. GERHARDT et CHIOZZA.)

ÉTHER SUCCINIQUE. $C^{16}H^{14}O^8 = (C^4H^5O)^2,HO,C^8H^3O^5$.

C^{16}	1200,00		56,17
H^{14}	175,00		8,04
O^8	800,00		35,79
	2175,00		100,00

Cet éther est liquide, d'une saveur brûlante, d'une odeur aromatique; il bout vers 215°. Sa densité de vapeur est 6,06.

Le potassium, en agissant sur l'éther succinique, produit une substance cristallisable, qui a pour formule $C^{12}H^8O^6$. Ce corps, chauffé avec une dissolution de potasse, donne de l'alcool et du succinate de potasse.

(M. FEHLING.)

On obtient l'éther succinique en saturant par le gaz acide chlorhydrique une dissolution alcoolique bouillante d'acide succinique.

(M. F. D'ARCET.)

SUCCINAMIDE. $C^8H^3O^3(AzH^2)^2,HO$.

C^8	600,00		41,37
H^7	87,50		6,03
O^3	300,00		20,68
Az^2	350,00		24,13
HO	112,50		7,79
	1450,00		100,00

La succinamide est représentée par du succinate d'ammoniaque dont on aurait séparé les éléments de 2 équivalents d'eau : elle a donc pour formule $C^8H^3O^3,(AzH^2)^2,HO$. Elle est insoluble dans l'éther et dans l'alcool absolu : les acides et les alcalis hydratés la transforment rapidement en acide succinique et en ammoniaque.

On obtient cette substance en soumettant l'éther succinique à l'action prolongée de l'ammoniaque liquide. Il se sépare peu à peu du mélange un dépôt blanc, qu'on lave avec de l'alcool et qu'on fait ensuite dissoudre dans l'eau bouillante; la succinamide cristallise par le refroidissement de la liqueur.

BISUCCINAMIDE. $C^8H^3O^4,AzH^2,2HO$.

La succinamide, soumise à l'action de la chaleur, se change en partie en *bisuccinamide* $C^8H^3O^4,AzH^2,2HO$. On peut aussi obtenir la bisuccinamide en distillant le succinate d'ammoniaque et en traitant le résidu de cette distillation par l'alcool bouillant; la bisuccinamide se dépose de la dissolution alcoolique sous forme de tables rhomboïdales, incolores, qui sont très-solubles dans l'alcool et peu solubles dans l'éther.

La bisuccinamide entre en fusion à 210°. Elle se combine avec les oxydes de plomb et d'argent, et produit des composés particuliers qui ont pour formules :

$4PbO,3C^8H^3O^4AzH^2$. (M. Fehling.)
$AgO,C^8H^4AzO^3$. (MM. Laurent et Gerhardt.)

ÉTHER SUCCINIQUE PERCHLORÉ. $(C^4Cl^5O)^2,HO,C^8Cl^3O^5$.

Le chlore enlève 2 équivalents d'hydrogène à l'éther succinique et le transforme en un éther chloré $(C^4H^5O)^2,HO,C^8HCl^2O^5$. Ce dernier éther, soumis lui-même à l'action d'un excès de chlore, sous l'influence directe des rayons solaires, donne naissance à un abondant dégagement d'acide chlorhydrique et à une masse blanche, cristalline, d'éther succinique perchloré $(C^4Cl^5O)^2,HO,C^8Cl^3O^5$. (M. Cahours.)

M. Malaguti a fait sur l'éther succinique perchloré une suite d'expériences intéressantes dont nous allons présenter les principaux résultats. M. Malaguti a vu que cet éther était décomposé par l'alcool, en produisant de l'acide chlorhydrique et trois éthers, qui sont les éthers carbonique, trichloracétique et *chlorosuccique*.

Pour expliquer les diverses réactions de l'éther succinique perchloré, M. Malaguti propose de le considérer comme formé d'éther chlorocarbonique C^4Cl^5O,CO^2, et d'un corps complémentaire, le *chlorosuccide* $C^6Cl^3O^2H$. En effet, on a

$$\underbrace{(C^4Cl^5O)^2,HO,C^8Cl^3O^5}_{\text{Éther succinique perchloré.}} = \begin{cases} (C^4Cl^5O,CO^2)^2 \ldots\ldots \text{Éther chlorocarbonique.} \\ C^6Cl^3O^2H \ldots\ldots\ldots \text{Chlorosuccide.} \end{cases}$$

Lorsque le chlorosuccide se trouve en contact avec une substance qui peut lui abandonner les éléments de l'eau, il se convertit en *acide chlorosuccique* :

$$\underbrace{C^6Cl^3O^2H}_{\text{Chlorosuccide.}} + 2HO = \underbrace{C^6Cl^3H^2O^3,HO}_{\text{Acide chlorosuccique.}}$$

En présence de l'alcool, le chlorosuccide donne naissance à l'*éther chlorosuccique*, d'après l'équation suivante :

$$\underbrace{C^6Cl^3O^2H}_{\text{Chlorosuccide.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} = \underbrace{C^4H^5O,C^6Cl^3H^2O^3}_{\text{Éther chlorosuccique.}}$$

L'éther succinique perchloré se décompose, sous l'influence de la potasse, comme si cet éther était une combinaison d'éther carbonique perchloré et de chlorosuccide. Il se produit d'une part du chlorure de potassium, du formiate et du carbonate de potasse, provenant de la décomposition de l'éther carbonique perchloré, et d'une autre part, du chlorosuccate de potasse dû à la décomposition du chlorosuccide par l'eau contenue dans l'alcali.

L'ammoniaque produit, avec l'éther succinique perchloré, de la trichloracétamide, du chlorhydrate d'ammoniaque et un nouveau sel ammoniacal amidé contenant un acide que M. Malaguti a désigné sous le nom d'*acide chlorazosuccique*. Cette décomposition est représentée par l'équation suivante :

$$C^{16}Cl^{13}HO^8 + 3(AzH^3) = \begin{cases} \text{Trichloracétamide} \ldots\ldots & C^4H^2Cl^3AzO^2. \\ \text{Acide chlorazosuccique} \ldots\ldots & C^{12}H^4Cl^6AzO^6. \\ \text{Acide chlorhydrique} \ldots\ldots & 4HCl. \end{cases}$$

L'action de la chaleur sur l'éther succinique perchloré confirme l'hypothèse qui consiste à le considérer comme une combinaison d'éther carbonique perchloré et de chlorosuccide.

En distillant à 290° l'éther succinique perchloré, on obtient de l'acide carbonique, de l'aldéhyde chloré, du sesquichlorure de carbone et du chlorosuccide. Ce dernier composé et l'aldéhyde chloré se transforment, par l'action successive de l'eau, en acide trichloracétique et en acide chlorosuccique :

$$\underbrace{C^{16}HCl^{13}O^8}_{\text{Éther succinique perchloré.}} = \begin{cases} \overbrace{2(C^5Cl^5O^3)}^{\text{Éther carbonique perchloré.}} \\ \underbrace{C^6Cl^3O^2H}_{\text{Chlorosuccide.}} \end{cases} = (\text{à } 290^\circ) \begin{cases} \text{Acide carbonique} \ldots\ldots & 2CO^2. \\ \text{Aldéhyde chloré} \ldots\ldots & C^4H^2Cl^4. \\ \text{Sesquichlorure de carbone} \ldots & C^4Cl^6. \\ \text{Chlorosuccide} \ldots\ldots & C^6Cl^3O^2H. \end{cases}$$

ACIDE CHLOROSUCCIQUE. $C^6Cl^3H^2O^3,HO$.

L'acide chlorosuccique est incolore, cristallin, inaltérable à l'air, d'une saveur fortement acide ; lorsqu'on le chauffe à 75°, il répand des fumées blanches qui se condensent en prismes très-déliés.

Une dissolution étendue d'acide chlorosuccique n'est pas troublée par l'azotate d'argent ; mais une dissolution concentrée forme un magma cristallin, peu altérable à la lumière.

On prépare l'acide chlorosuccique en traitant par un acide le produit de l'action de la potasse sur l'éther succinique perchloré. Il se sépare un liquide oléagineux qui cristallise quand on l'expose dans le vide, et qui n'est autre chose que de l'acide chlorosuccique.

ACIDE CHLORAZOSUCCIQUE.

Cet acide cristallise en prismes à quatre pans, terminés par des pyra-

mides, à peine solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool et l'éther. L'acide chlorazosuccique présente la propriété de se fondre dans l'eau entre 83° et 85°, et de ne se fondre en l'absence de ce liquide que vers 200°, après avoir d'ailleurs subi un commencement d'altération.

Une dissolution concentrée de chlorazosuccate d'ammoniaque donne avec les sels de cuivre un précipité lilas; avec les sels de chaux, un précipité blanc formé de petits prismes; avec les sels d'argent, un précipité blanc qui devient peu à peu cristallin.

Une dissolution aqueuse concentrée de chlorazosuccate d'ammoniaque se décompose avec effervescence, sous l'influence de l'ébullition, en produisant du sel ammoniac et une nouvelle amide, la *chlorosuccilamide*.

D'après les recherches de M. Malaguti, la formule de l'acide chlorazosuccique est $C^{12}H^3Cl^6Az^2O^5,HO$; par l'action d'une chaleur prolongée, cet acide paraît perdre de l'eau et devient $C^{12}H^2Cl^6Az^2O^4$.

On prépare l'acide chlorazosuccique en versant un acide dans les eaux mères qui ont laissé précipiter la trichloracétamide, après l'action de l'ammoniaque sur l'éther succinique perchloré.

CHLOROSUCCILAMIDE. $C^8H^4Cl^4AzO^2$.

Cette substance provient de la décomposition du chlorosuccate d'ammoniaque sous l'influence de l'eau, d'un excès d'ammoniaque et de la chaleur. Elle cristallise en aiguilles soyeuses, d'une blancheur éclatante; elle est volatile sans altération. Les alcalis hydratés n'en dégagent pas d'ammoniaque à froid, mais la décomposent à chaud à la manière des autres amides.

SUCCINATE DE MÉTHYLÈNE. $C^{12}H^{12}O^6 = (C^2H^3O)^2,HO,C^8H^5O^3$.

C^{12}	900,00		54,44
H^{12}	150,00		9,09
O^6	600,00		36,47
	1650,00		100,00

Le succinate de méthylène, ou éther succinique de l'esprit de bois, est cristallin, d'une densité égale à 1,179. Il fond à 20° et commence à bouillir vers 198°; la densité de sa vapeur est égale à 5,29. On le prépare comme l'éther succinique de l'alcool. (M. Fehling.)

ACIDE SULFOSUCCINIQUE. $C^8H^5O^3,(SO^3)^2,3HO$.

L'acide sulfosuccinique est cristallisable, déliquescent, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Il se décompose très-facilement. Pour l'obtenir, on fait arriver des vapeurs d'acide sulfurique anhydre dans un ballon bien refroidi, qui contient de l'acide succinique. Il se forme un corps visqueux qu'on reprend par l'eau, après l'avoir chauffé pendant quelques

heures à 40° ou 50°. En saturant alors la dissolution par du carbonate de plomb, on précipite l'acide sulfurique non combiné qu'elle renferme, tandis que l'acide sulfosuccinique produit dans la réaction reste dissous à l'état de sel de plomb.

Le sulfosuccinate de plomb, décomposé par l'hydrogène sulfuré, donne l'acide sulfosuccinique, qu'on fait cristalliser dans le vide.

Voici les formules des principaux sulfosuccinates :

Sulfosuccinate neutre de potasse....	$(KO)^3,C^8H^3O^5,(SO^3)^2,3HO$.
Sulfosuccinate acide de potasse.....	$(KO)^2,HO,C^8H^3O^5,(SO^3)^2,4HO$.
Sulfosuccinate neutre d'ammoniaque.	$(AzH^3,HO)^3,C^8H^3O^5,(SO^3)^2,2HO$.
Sulfosuccinate neutre de baryte.....	$(BaO)^3,C^8H^3O^5,(SO^3)^2$ (à 100°).
Sulfosuccinate neutre de chaux.....	$(CaO)^3,C^8H^3O^5,(SO^3)^2$ (à 100°).
Sulfosuccinate neutre de plomb	$(PbO)^3,C^8H^3O^5,(SO^3)^2,3HO$.

(M. Fehling.)

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR L'ACIDE OLÉIQUE.

L'acide oléique, traité par l'acide azotique concentré et en grand excès, disparaît peu à peu en produisant une quantité considérable de vapeurs nitreuses, et donne des acides dont les uns restent dans la cornue et les autres se trouvent parmi les produits de la distillation.

Les acides qui restent dans la cornue, sont au nombre de quatre; leur découverte est due à M. Laurent. Ils sont solubles et cristallisables. Le tableau suivant indique leurs noms et leur composition :

Acide pimélique.....	$C^{14}H^{10}O^6,2HO$.
Acide adipique.	$C^{10}H^9O^3,HO$.
Acide lipique	$C^{10}H^6O^8,2HO$.
Acide azoléique	$C^{14}H^{14}O^4$.

D'après M. Broméis, il se forme en même temps une certaine quantité d'acide subérique.

Les acides volatils qu'on retrouve dans les produits de la distillation, ont été signalés par M. Redtenbacher. Nous donnerons ici leurs noms et leur composition :

Acide acétique.....	$C^4H^4O^4$.
Acide métacétonique.....	$C^6H^6O^4$.
Acide butyrique	$C^8H^8O^4$.
Acide valérianique	$C^{10}H^{10}O^4$.
Acide caproïque.....	$C^{12}H^{12}O^4$.
Acide œnanthylique...	$C^{14}H^{14}O^4$.
Acide capryliqûe.....	$C^{16}H^{16}O^4$.
Acide pélargonique.....	$C^{18}H^{18}O^4$.
Acide caprique	$C^{20}H^{20}O^4$.

Lorsque l'acide azotique qu'on fait réagir sur l'acide oléique est très-

concentré, les acides volatils paraissent se former en proportion plus considérable qu'avec un acide plus aqueux.

ACIDE PIMÉLIQUE. $C^{14}H^{10}O^6,2HO$.

C^{14}	1050,00		52,50
H^{10}	125,00		6,25
O^6	600,00		30,00
$(HO)^2$	225,00		11,25
	2000,00		100,00

Cet acide est blanc, grenu, inodore, d'une saveur acide, assez soluble à chaud dans l'alcool, l'éther et l'acide sulfurique concentré. Il fond à 114°. Pour l'obtenir, on fait bouillir dans un appareil distillatoire de verre 300 grammes d'acide oléique et 300 grammes d'acide azotique, en ayant soin de reverser de temps en temps dans la cornue le liquide passé dans le récipient. Au bout de douze heures, on décante l'acide azotique, on verse de nouveau sur le résidu 300 grammes du même acide, et l'on maintient encore l'ébullition de la masse pendant douze heures. Ce traitement ayant été répété jusqu'à ce qu'il ne reste plus qu'un cinquième de l'acide oléique à dissoudre, on réduit par évaporation, au quart de leur volume primitif, les portions d'acide azotique décantées, et on les abandonne au repos. Il se dépose des cristaux grenus d'acide subérique. On comprime ces cristaux en recueillant le liquide qui en découle, on les arrose ensuite avec de l'eau froide, on les exprime de nouveau, et, après avoir mêlé la liqueur ainsi obtenue avec la première, on évapore le tout dans une capsule de porcelaine. En laissant refroidir de temps en temps la capsule, on détermine d'abord la précipitation d'une petite quantité d'acide subérique, facilement reconnaissable au peu de dureté que présentent ses cristaux, puis le dépôt de petits grains cristallins, durs, d'acide pimélique, qu'on purifie en les lavant avec de l'alcool et en les faisant cristalliser une seconde fois.

Les pimélates sont peu connus.

Le pimélate d'ammoniaque précipite en rouge le perchlorure de fer, en vert le sulfate de cuivre, en blanc les azotates de plomb et d'argent. (M. LAURENT.)

ACIDE ADIPIQUE. $C^{10}H^9O^3,HO$.

C^{10}	750,00		58,82
H^9	112,50		8,82
O^3	300,00		23,54
HO	112,50		8,82
	1275,00		100,00

L'acide adipique est cristallisable, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther

bouillants. Il entre en fusion à 130° et se sublime sans subir de décomposition.

Les adipates sont à peine connus; le *sel d'argent* a pour formule $AgO,C^{10}H^9O^3$.

On obtient l'*éther adipique* $C^4H^5O,C^{10}H^9O^3$ en saturant de gaz acide chlorhydrique une dissolution alcoolique d'acide adipique. Cet éther est huileux, d'une odeur de pomme de reinette, d'une saveur amère. Il bout à 230°. (M. MALAGUTI.)

L'acide adipique, qui se produit quand on traite l'acide oléique par l'acide azotique, peut être facilement préparé en attaquant le suif par le même acide : on traite à l'ébullition, dans un appareil distillatoire de verre, le suif par l'acide azotique ordinaire, qu'on renouvelle à plusieurs reprises. Lorsque la matière grasse est entièrement dissoute, on reverse dans la cornue le produit distillé, et on le soumet de nouveau à l'action de l'acide azotique, jusqu'à ce qu'on voie apparaître de petits cristaux dans le récipient. On concentre alors la liqueur au bain-marie; elle se prend par le refroidissement en une masse cristalline, qu'on lave successivement avec de l'acide azotique concentré, avec de l'acide azotique étendu, et enfin avec de l'eau pure. Le résidu est de l'acide adipique qu'on fait cristalliser dans l'eau. (M. LAURENT.)

ACIDE LIPIQUE. $C^{10}H^6O^8,2HO$.

C^{10}	750,00		40,54
H^6	75,00		4,05
O^8	800,00		43,24
(HO^2)	225,00		12,17
	1850,00		100,00

L'acide lipique cristallise en lamelles allongées, qui sont assez solubles dans l'eau froide, fusibles à 145° et volatiles.

Les lipates sont isomériques avec les itaconates, les citraconates et les mésaconates. Ils donnent de l'acide lipique quand on les chauffe avec de l'acide sulfurique.

Le lipate de baryte desséché à 140° a pour formule $(BaO)^2,C^{10}H^6O^8$.

C'est en général des eaux mères qui proviennent de la préparation de l'acide pimélique qu'on retire l'acide lipique : on chasse par évaporation l'acide azotique que contiennent ces eaux mères, en ayant soin d'empêcher que la masse brunisse. Il se dépose des cristaux d'acide lipique et d'acide adipique qu'on reprend par l'éther bouillant après les avoir séchés. La dissolution éthérée, étant abandonnée à l'évaporation spontanée, fournit de nouveaux cristaux. Quand elle est réduite à la moitié de son volume primitif, on la sépare des cristaux qu'elle recouvre, et on la fait évaporer. Les deux résidus de l'évaporation sont purifiés séparément par des cristallisations réitérées dans l'alcool. Celui qui se dépose en

grains arrondis, est l'acide adipique ; l'autre, qui cristallise en lamelles allongées, est l'acide lipique. (M. LAURENT.)

ACIDE PÉLARGONIQUE ANHYDRE. $C^{18}H^{17}O^3$.

C^{18}	1350,00		72,48
H^{17}	212,50		11,40
O^3	300,00		16,12
	1862,50		100,00

L'acide pélargonique anhydre est oléagineux, incolore, d'une odeur désagréable de beurre rance. Il se concrète à zéro en une masse cristalline, et répand d'épaisses vapeurs blanches lorsqu'on le chauffe au contact de l'air. L'eau et les dissolutions alcalines le transforment lentement en acide pélargonique hydraté. On l'obtient en traitant le pélargonate de baryte par l'oxychlorure de phosphore.

(M. CHIOZZA.)

ACIDE PÉLARGONIQUE HYDRATÉ. $C^{18}H^{17}O^3,HO$.

C^{18}	1350,00		68,38
H^{17}	212,50		10,72
O^3	300,00		15,18
HO	112,50		5,72
	1975,00		100,00

L'acide pélargonique hydraté a été découvert par M. Redtenbacher, dans les feuilles du géranium (*Pelargonium roseum*). Il se forme souvent lorsqu'on traite les matières grasses par l'acide azotique. M. Gerhardt l'a obtenu en faisant réagir le même acide sur l'essence de rue.

L'acide pélargonique hydraté est huileux, incolore, d'une odeur faible et désagréable, peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Il bout à 260° et distille sans altération. Lorsqu'on le chauffe en présence d'un excès de chaux potassée, il se décompose en divers carbures d'hydrogène, parmi lesquels se trouve le *caprylène* $C^{16}H^{16}$.

(M. CAHOURS.)

On prépare l'acide pélargonique hydraté en distillant avec de l'eau les feuilles de géranium. Le liquide que l'on retrouve dans le récipient après l'opération, est recouvert d'un mélange huileux d'acide pélargonique et d'une matière neutre particulière. Après avoir décanté ce mélange, on le neutralise par la baryte hydratée, et on le soumet à l'action de la chaleur. La matière neutre se volatilise, tandis que l'acide pélargonique reste dans la cornue à l'état de sel de baryte.

Le pélargonate de baryte, purifié par des cristallisations réitérées dans l'alcool, donne l'acide pélargonique lorsqu'on le traite par l'acide sulfurique.

Pour obtenir l'acide pélargonique au moyen de l'essence de rue, on chauffe avec soin un mélange formé de parties égales de cette essence et d'acide azotique étendu de son volume d'eau, jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes, puis on décante l'huile acide qui s'est produite : c'est de l'acide pélargonique impur. Cet acide est lavé à l'eau froide et dissous ensuite dans la potasse, qui en sépare une matière oléagineuse, d'une saveur âcre. La dissolution alcaline, traitée par l'acide sulfurique, abandonne l'acide pélargonique que l'on combine avec la baryte, après l'avoir distillé, pour le séparer d'une substance résineuse colorée. En décomposant enfin le pélargonate de baryte par l'acide sulfurique, on met en liberté l'acide pélargonique pur. (GERHARDT.)

Dans certaines circonstances, il se produit dans l'action de l'acide azotique sur l'essence de rue un acide particulier qui a pour formule $C^{18}H^{17}O^4,2AzO^2,HO$. C'est, comme on le voit, une combinaison d'acide pélargonique avec le bioxyde d'azote. (M. CHIOZZA.)

PÉLARGONATES.

L'acide pélargonique est monobasique; les pélargonates ont pour formule générale : $MO,C^{18}H^{17}O^3$.

Les *pélargonates de soude* et *de potasse* peuvent cristalliser. Le *sel* d'ammoniaque est gélatineux, soluble dans l'eau bouillante et dans l'alcool.

Le *pélargonate de baryte* est anhydre. Il cristallise en paillettes brillantes qui sont peu solubles dans l'eau et l'alcool. Ce sel, soumis à la distillation, donne la *pélargone* $C^{34}H^{34}O^2$, qui est solide et cristallisable. (M. CAHOURS.)

Le *pélargonate de cuivre* $CuO,C^{18}H^{17}O^32HO$ (à 100) est pulvérulent, d'un bleu verdâtre, assez soluble dans l'alcool bouillant. Le *pélargonate d'argent* $AgO,C^{18}H^{17}O^3$ est blanc, amorphe et peu soluble dans l'eau.

ÉTHER PÉLARGONIQUE. $C^{22}H^{22}O^4 = C^4H^5O,C^{18}H^{17}O^3$.

C^{22}	1650,00		70,96
H^{22}	275,00		11,82
O^4	400,00		17,22
	2325,00		100,00

Cet éther est liquide, incolore, d'une densité égale à 0,86. Il entre en ébullition à 217° et donne de l'alcool et de l'acide pélargonique sous l'influence d'une dissolution concentrée de potasse. On l'obtient comme les éthers des acides gras, c'est-à-dire en faisant passer un courant de gaz acide chlorhydrique à travers une dissolution alcoolique d'acide pélargonique. (M. CAHOURS.)

CHLORURE DE PELARGYLE. $C^{18}H^{17}O^2Cl$.

C^{18}	1350,00		61,20
H^{17}	212,50		9,63
O^2	200,00		9,06
Cl	443,20		20,11
	2205,70		100,00

Le chlorure de pélargyle est liquide, très dense, d'une odeur insupportable. Il fume au contact de l'air, et bout à 220°. Pour l'obtenir, on fait réagir dans un appareil distillatoire le perchlorure de phosphore sur l'acide pélargonique. Il passe dans le récipient un mélange de chlorure de pélargyle et d'oxychlorure de phosphore. On rectifie ce mélange jusqu'à ce que son point d'ébullition se fixe à 220°, en ayant soin de rejeter les premières portions du liquide distillé. (M. Cahours.)

ACTION DE L'ACIDE HYPOAZOTIQUE SUR L'ACIDE OLÉIQUE.

ACIDE ÉLAÏDIQUE. $C^{72}H^{66}O^5,2HO$.

C^{72}	5400,00		77,69
H^{66}	825,00		11,87
O^5	500,00		7,19
$(HO)^2$	225,00		3,25
	6950,00		100,00

M. Poutet (de Marseille) avait fait depuis longtemps l'observation curieuse que l'azotate de mercure préparé à froid jouit de la propriété de déterminer la solidification de l'huile d'olive, tandis qu'il est sans action sur un grand nombre d'autres huiles, et particulièrement sur celle d'œillette. M. Félix Boudet reconnut, il y a quelques années, que l'azotate de mercure ne solidifie l'huile d'olive qu'autant qu'il contient de l'acide hypoazotique, et que cet acide peut être employé directement au lieu de l'azotate de mercure. Il constata que, non-seulement l'huile d'olive, mais toutes les autres huiles non siccatives sont solidifiées par de très-faibles proportions d'acide hypoazotique qui transforme l'oléine contenue dans ces huiles en une nouvelle substance qu'il a nommée *élaïdine*. L'élaïdine se change par la saponification en *acide élaïdique* et en glycérine.

Lorsqu'on traite par l'acide hypoazotique les acides gras liquides qui proviennent de la saponification des huiles non siccatives, on obtient encore de l'acide élaïdique dont la présence est annoncée par une cristallisation du mélange.

L'acide élaïdique cristallise en belles lames micacées, d'une blancheur

éclatante. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'éther et surtout dans l'alcool; ses solutions présentent une réaction acide. Il fond entre 44° et 45°. Lorsqu'on le chauffe dans une cornue, une partie distille sans altération, tandis que l'autre se détruit et donne des carbures d'hydrogène gazeux et liquides. Le produit distillé ne contient pas d'acide sébacique; ce dernier acide ne se montre que dans le cas où l'acide élaïdique est mêlé d'acide oléique.

L'acide élaïdique peut être obtenu en décomposant par les acides les sels provenant de la saponification de l'élaïdine; mais sa préparation est plus facile en partant de l'acide oléique. On fait passer pendant quelques minutes un courant de vapeurs d'acide hypoazotique dans de l'acide oléique; on refroidit le mélange en l'entourant d'eau fraîche ou de glace; il se forme d'abondants cristaux lamelleux qu'on traite à plusieurs reprises par l'eau bouillante pour enlever l'acide azotique qui les imprègne.

L'acide élaïdique encore impur est séparé de l'eau et dissous dans son poids environ d'alcool. La liqueur laisse déposer au bout de quelque temps de belles tables nacrées d'acide élaïdique; une nouvelle cristallisation purifie complétement ces cristaux d'une matière colorante rouge qui se forme en même temps que cet acide par l'action de l'acide hypoazotique sur l'acide oléique.

Les élaïdates à base d'alcali sont solubles dans une petite quantité d'eau; un excès d'eau les transforme en bisels. Les autres élaïdates sont insolubles.

ÉTHER ELAÏDIQUE. $C^{76}H^{72}O^7 = C^4H^5O,HO,C^{72}H^{66}O^5$.

C^{76}	5700,00		78,08
H^{72}	900,00		12,32
O^7	700,00		9,60
	7300,00		100,00

L'éther élaïdique est liquide, incolore, sans odeur à froid, plus léger que l'eau, dans laquelle il est insoluble; l'alcool le dissout plus difficilement que l'éther. Il ne peut être volatilisé sans décomposition.

L'azotate de mercure préparé à froid, et tenant en dissolution de l'acide hypoazotique, transforme l'éther oléique en éther élaïdique.

La composition de l'éther élaïdique a été déterminée par M. Meyer.

On prépare facilement cet éther en faisant passer un courant d'acide chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide élaïdique. Le mélange est ensuite agité avec de l'eau qui lui enlève l'acide chlorhydrique, puis avec de l'alcool qui sépare l'acide élaïdique non éthérifié, et en dernier lieu avec de l'eau distillée.

ÉLAÏDATE DE MÉTHYLÈNE. $C^2H^3O,HO,C^{72}H^{66}O^5$.

Cet éther est huileux, d'une densité égale à 0,872. On l'obtient comme le précédent.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'OLÉINE, LA MARGARINE ET LA STÉARINE.

SAPONIFICATION SULFURIQUE.

Les corps gras, soumis à l'influence de l'acide sulfurique, présentent une série de phénomènes d'une grande netteté que l'on désigne sous le nom de *saponification sulfurique* (1).

On sait qu'un corps gras neutre, traité par la potasse, se dédouble toujours en glycérine et en acide gras : l'acide sulfurique peut, comme les alcalis, opérer le dédoublement des corps gras neutres en acides gras et en glycérine. Tel est le résultat final de l'action de l'acide sulfurique sur les corps gras dans la saponification sulfurique ; mais il se produit d'abord des phénomènes secondaires qui tiennent à la nature même de l'acide qui a été employé pour opérer le dédoublement.

Ainsi, lorsqu'on fait agir lentement et à une température basse l'acide sulfurique concentré sur l'oléine, la margarine et la stéarine, ces corps gras neutres se combinent d'abord intégralement avec l'acide pour former des acides *sulfogras* ; et ce n'est qu'à la longue que les corps neutres se dédoublent en acides gras et en glycérine. De plus, les acides gras et la glycérine jouissent eux-mêmes de la propriété de se combiner avec l'acide sulfurique pour former des acides doubles ; aussi lorsque les premiers acides sulfogras se décomposent, obtient-on quatre nouveaux acides doubles, qui sont les acides *sulfoglycérique*, *sulfomargarique*, *sulfostéarique* et *sulfoléique*. Ces acides se décomposent sous l'influence de l'eau, régénèrent de l'acide sulfurique, de la glycérine, et laissent en même temps précipiter les acides oléique, margarique et stéarique. On voit donc que, dans la saponification sulfurique, faite à froid, la glycérine et les acides gras qui se produisent, résultent de la décomposition, sous l'influence de l'eau, des acides doubles qui se sont formés d'abord.

Lorsqu'on fait agir à chaud l'acide sulfurique concentré sur les corps gras, leur dédoublement en acide gras et en glycérine est en quelque sorte instantané ; il se dégage de l'acide sulfureux qui provient de l'action de l'acide sulfurique sur la glycérine.

L'acide sulfurique étendu peut également opérer la transformation des corps gras neutres en acides gras et en glycérine ; mais, dans ce cas, l'action est lente et doit être aidée par la chaleur. (M. Fremy.)

(1) Fremy, *Recherches sur la saponification sulfurique.*

Les acides gras qui prennent naissance dans la saponification sulfurique, sont quelquefois identiques avec ceux qui dérivent de la saponification par les alcalis; dans d'autres cas, ils diffèrent des acides ordinaires par les éléments de l'eau.

Les acides sulfogras, formés par la combinaison des acides gras liquides avec l'acide sulfurique, sont beaucoup plus stables que ceux qui sont produits par les acides solides. Ils sont solubles dans l'eau; leur saveur est amère; l'eau ne les décompose que très-lentement à la température ordinaire, mais leur décomposition est rapide lorsqu'on fait bouillir leur dissolution.

Quand on fait dissoudre dans l'eau froide un mélange d'acide sulfoléique et d'acide sulfomargarique, et qu'on l'abandonne à lui-même pendant quelque temps à la température ordinaire, l'acide sulfomargarique se décompose presque complétement avant que la décomposition de l'acide sulfoléique ait commencé : cette différence dans la stabilité des deux acides sulfogras permet d'isoler les produits de leur décomposition.

Les acides sulfogras sont solubles dans l'eau pure et entièrement insolubles dans une eau qui tient en dissolution des sels alcalins, tels que le chlorure de sodium, le sulfate de potasse, le sulfate de soude, les sels ammoniacaux, etc. Cette propriété a été mise à profit pour la purification des acides sulfogras.

Les acides sulfogras sont également insolubles dans l'eau qui contient des acides en excès.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'HUILE D'OLIVE.

L'action de l'acide sulfurique sur l'huile d'olive a été examinée avec soin. Ce que nous dirons de la saponification sulfurique de cette huile est applicable aux autres corps gras.

L'huile d'olive peut être considérée comme un mélange d'oléine et de margarine. Lorsqu'on traite cette huile par la moitié de son poids d'acide sulfurique concentré, on forme d'abord des combinaisons de margarine et d'acide sulfurique, d'oléine et d'acide sulfurique, qui ne tardent pas à se dédoubler : 1° en acide sulfoglycérique; 2° en acide sulfomargarique; 3° en acide sulfoléique. Quand on reprend la masse par l'eau, l'acide sulfoglycérique reste en dissolution, tandis que les deux acides sulfogras forment à la surface du liquide une masse sirupeuse qui est insoluble dans l'eau acide. En décantant cette eau et en la remplaçant par de l'eau pure, on opère la dissolution des acides sulfomargarique et sulfoléique.

ACIDES SULFOMARGARIQUE ET SULFOLÉIQUE.

La séparation des acides sulfomargarique et sulfoléique étant presque

impossible à cause de l'extrême facilité avec laquelle ces deux acides se décomposent, nous exposerons ici les propriétés de leur mélange.

Les acides sulfomargarique et sulfoléique sont solubles dans l'eau pure et dans l'alcool. Ils ne paraissent pas cristalliser facilement. Leur dissolution aqueuse possède une saveur d'abord huileuse, puis très-amère. Ils forment avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, des sels solubles dans l'eau et l'alcool; les autres sels sont insolubles dans l'eau et légèrement solubles dans l'alcool.

ACTION DE L'EAU SUR LES ACIDES SULFOMARGARIQUE ET SULFOLÉIQUE.

L'eau qui a dissous les acides sulfomargarique et sulfoléique, peut réagir sur ces acides et donner naissance à cinq acides gras nouveaux, qui sont :

L'acide métamargarique.....	$C^{34}H^{33}O^{3},(HO)^{1}_{2}$.
L'acide métaoléique.....	$C^{36}H^{34}O^{4},HO$.
L'acide hydromargaritique.....	$C^{34}H^{35}O^{5},HO$.
L'acide hydroléique.....	$C^{36}H^{34}O^{4},HO$.
L'acide hydromargarique.....	$C^{34}H^{34}O^{4},HO$.

(M. Fremy.)

Voici les circonstances dans lesquelles ces divers acides se produisent :

Lorsqu'on abandonne à elle-même une dissolution aqueuse d'acides sulfomargarique et sulfoléique, la liqueur se trouble au bout de quelque temps, dépose un mélange d'acides métamargarique et métaoléique, puis s'éclaircit de nouveau et n'éprouve plus de décomposition à la température ordinaire. Si on la porte alors à l'ébullition, elle donne un mélange d'acides hydromargaritique et hydroléique.

Quant à l'acide hydromargarique, il se forme lorsqu'on dissout l'acide sulfomargarique dans l'eau, et qu'on fait bouillir immédiatement la dissolution.

ACIDE MÉTAMARGARIQUE. $C^{34}H^{33}O^{3},(HO)^{1}_{2}$.

Propriétés. — Cet acide est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, qui le laisse déposer en cristaux mamelonnés; il se précipite quelquefois des solutions concentrées en lames brillantes : cette forme cristalline est difficile à obtenir.

L'acide métamargarique fond à 50°, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline, composée d'aiguilles entrelacées et transparentes, qui présentent peu de dureté.

Soumis à la distillation, il se volatilise en donnant toutefois des signes d'une décomposition partielle.

En se combinant avec les bases, l'acide métamargarique perd 1 équi-

valent et demi d'eau de cristallisation, et présente alors dans les sels exactement la même composition que l'acide margarique anhydre. Il forme des sels neutres et des bisels.

Les métamargarates à base d'alcali sont à peu près insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante, plus solubles dans l'alcool.

Les autres sels formés par l'acide métamargarique sont tous insolubles dans l'eau et peu solubles dans l'alcool bouillant; on peut les obtenir directement.

Le *métamargarate de potasse* est gélatineux, alcalin aux réactifs colorés et soluble dans l'alcool. On le prépare en faisant chauffer l'acide métamargarique avec un grand excès de potasse, puis en reprenant la masse par de petites quantités d'alcool.

Le *bimétamargarate de potasse*, ou margarate acide, est grenu, peu soluble dans l'eau froide, assez soluble dans l'eau chaude et dans l'alcool. La dissolution alcoolique de ce sel, mise en contact avec la teinture de tournesol, la rougit sensiblement; si l'on étend la liqueur d'une certaine quantité d'eau, elle redevient bleue. La même réaction se produit avec les margarates.

Quand on dissout le bimétamargarate de potasse dans 500 parties d'alcool, et qu'on verse dans cette liqueur de petites quantités d'eau, il se forme un précipité nacré d'acide métamargarique pur. La liqueur alcoolique ne contient que de la potasse retenant des traces insensibles d'acide.

Le bimétamargarate de soude se forme de la même manière que le bimétamargarate de potasse; il cristallise aussi en petits grains durs, qui ne ressemblent en rien aux sels gras ordinaires.

Il en est de même du sel d'ammoniaque.

PRÉPARATION. — Pour obtenir l'acide métamargarique, on abandonne à elle-même une dissolution d'acides sulfomargarique et sulfoléique. Il se dépose bientôt une masse blanche, formée d'un mélange d'acide métamargarique et d'acide métaoléique; on soumet ce mélange à l'action de la presse : l'acide métaoléique s'écoule, tandis que l'acide métamargarique à peu près pur forme le résidu. En reprenant cet acide par l'alcool à 36°, et en le faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool, on finit par l'obtenir parfaitement pur.

ACIDE MÉTAOLÉIQUE. $C^{36}H^{34}O^4,HO$.

PROPRIÉTÉS. — L'acide métaoléique est liquide, ordinairement coloré en jaune, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'éther, et fort peu soluble dans l'alcool. Lorsqu'on le soumet à la distillation, il se décompose en produisant deux carbures d'hydrogène, l'*oléène* $C^{12}H^{12}$ et l'*étaène* $C^{18}H^{18}$.

En se combinant avec les bases, l'acide métaoléique forme des sels qui sont presque toujours acides : ces sels sont décomposés par les différents dissolvants, à peu près de la même manière que les métamargarates. On les obtient ordinairement à l'état amorphe.

Les métaoléates de potasse, de soude et d'ammoniaque sont les seuls sels solubles dans l'eau. Ils peuvent cristalliser.

PRÉPARATION. — L'acide métaoléique qui s'écoule de la presse dans la préparation de l'acide métamargarique contient ordinairement une certaine quantité de ce dernier acide, dont on le débarrasse en le traitant à plusieurs reprises par l'alcool bouillant, et en l'exposant ensuite à une température de quelques degrés au-dessous de zéro. On peut alors le considérer comme pur.

ACIDE HYDROMARGARITIQUE. $C^{34}H^{35}O^5,HO$.

PROPRIÉTÉS. — L'acide hydromargaritique est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il cristallise en prismes rhomboïdaux, qui présentent une assez grande dureté. Quand cet acide est bien cristallisé, il diffère, par son aspect, des acides gras connus. Son point de fusion est à 68°.

Lorsqu'on soumet l'acide hydromargaritique à la distillation, il se décompose en eau et en acide métamargarique.

L'acide hydromargaritique forme avec les bases des sels neutres et des bisels. Les hydromargaritates solubles sont ceux de potasse, de soude et d'ammoniaque. Ils ne cristallisent que très-difficilement dans l'alcool. Ils sont décomposés en sels acides sous les mêmes influences que les métamargarates, avec lesquels ils ont la plus grande ressemblance.

PRÉPARATION. — On prépare l'acide hydromargaritique en faisant bouillir pendant quelques minutes, les eaux mères qui ont donné les acides métaoléique et métamargarique. Il se dépose un mélange d'acide hydromargarique et hydroléique, que l'on sépare en profitant de l'inégale solubilité de ces acides dans l'alcool froid : l'acide hydromargaritique est fort peu soluble dans ce dissolvant, tandis qu'au contraire l'acide hydroléique s'y dissout presque en toutes proportions.

On divise donc préalablement dans un mortier le mélange des acides, puis on le traite par l'alcool à 36°, qui laisse, après plusieurs traitements, l'acide hydromargaritique presque pur. Toutefois, pour amener cet acide à un état de pureté absolue, il faut le faire cristalliser plusieurs fois dans l'alcool.

ACIDE HYDROLÉIQUE. $C^{38}H^{34}O^4,HO$.

PROPRIÉTÉS. — L'acide hydroléique est jaunâtre, insoluble dans l'eau,

très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il a souvent une légère odeur aromatique lorsqu'il n'a pas été purifié.

En se combinant avec les bases, l'acide hydroléique perd 1 équivalent d'eau, et forme des sels qui présentent les plus grandes analogies avec les métaoléates.

Les hydroléates solubles cristallisent difficilement.

PRÉPARATION. — L'acide hydroléique se produit, en même temps que l'acide hydromargaritique, par l'action de l'eau bouillante sur les acides sulfomargarique et sulfoléique. Il se trouve en dissolution dans l'alcool avec lequel on a lavé l'acide hydromargaritique, préparé comme nous l'avons dit précédemment. Pour le purifier, il faut le précipiter par l'eau de sa dissolution alcoolique, et le débarrasser de l'acide hydromargaritique en le soumettant pendant longtemps à l'action d'une température de quelques degrés au-dessous de zéro.

ACIDE HYDROMARGARIQUE. $C^{34}H^{34}O^{4},HO$.

PROPRIÉTÉS. — L'acide hydromargarique est blanc, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il est beaucoup plus soluble dans l'alcool que l'acide métamargarique et l'acide hydromargaritique, et il se dépose de la dissolution alcoolique en gros mamelons; quand la dissolution est très-concentrée, il cristallise quelquefois en très-petites aiguilles, peu brillantes.

L'acide hydromargarique fond à 60°. Lorsqu'il a été fondu et qu'on le laisse refroidir, il cristallise en une masse opaque qu'il est impossible de confondre avec l'acide métamargarique fondu, qui est presque transparent.

Si l'on soumet l'acide hydromargarique à la distillation, il se décompose et régénère de l'acide métamargarique.

En général, l'acide hydromargarique, en formant des sels, ne perd qu'un demi-équivalent d'eau; mais quand on le fond avec précaution sur de la litharge, la quantité d'eau qu'il perd, est représentée par 1 équivalent. Il faut donc admettre que les sels préparés par double décomposition se précipitent avec un demi-équivalent d'eau.

Ce demi-équivalent d'eau, que les hydromargarates retiennent, ne peut pas être enlevé par la dessiccation; il faut, pour l'éliminer, faire chauffer les sels avec un excès de base; dans ce cas, le demi-équivalent d'eau disparaît, et est remplacé par un demi-équivalent de base, et l'on obtient des sels sesquibasiques.

On peut former directement des hydromargarates neutres, dans lesquels l'acide ne se trouve saturé que par la base, et qui donnent alors la véritable composition de l'acide hydromargarique anhydre; ce sont les hydromargarates de baryte et de chaux.

PRÉPARATION. — On prépare l'acide hydromargarique en faisant dissoudre l'acide sulfomargarique dans l'eau, et en portant la liqueur à l'ébullition. Il se dépose de l'acide hydromargarique, que l'on purifie par des cristallisations successives dans l'alcool.

L'acide hydromargarique se produit aussi lorsqu'on mélange des quantités équivalentes d'acide métamargarique et d'acide hydromargaritique.

ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LES AUTRES CORPS GRAS.

L'action de l'acide sulfurique sur les autres corps gras a été jusqu'à présent peu étudiée ; on sait cependant que le suif et le beurre, traités par l'acide sulfurique, donnent des acides qui ont exactement la même composition que ceux qui se produisent par l'action des alcalis.

En voyant, du reste, la facilité avec laquelle les corps gras neutres se transforment en acides gras lorsqu'on les traite par l'acide sulfurique, il était permis de croire que la saponification sulfurique serait employée un jour dans la fabrication des bougies stéariques.

Cette prévision s'est réalisée : il existe, en effet, actuellement, plusieurs modes de fabrication de bougies stéariques qui sont basés en grande partie sur la saponification sulfurique.

COMBINAISONS DE LA GLYCÉRINE AVEC DIVERS ACIDES ORGANIQUES.

La glycérine peut s'unir aux acides benzoïque, sébacique et camphorique pour former des composés analogues aux corps gras précédemment étudiés.

BENZOYCINES.

L'acide benzoïque forme avec la glycérine deux combinaisons neutres, la monobenzoycine et la tribenzoycine.

MONOBENZOYCINE. $C^{20}H^{12}O^8 = C^{14}H^6O^4 + C^6H^6O^6 - 2HO$.

La monobenzoycine s'obtient en chauffant la glycérine avec l'acide benzoïque, soit entre 120° et 150°, pendant quarante-quatre heures, en présence d'un excès d'acide, soit vers 200° avec un excès de glycérine, soit à 275° pendant quinze à vingt heures.

A 100°, après cent quatorze heures de réaction, on obtient seulement quelques gouttes de monobenzoycine. A la température ordinaire, en trois mois, il s'en forme des traces.

La monobenzoycine est une huile neutre, blonde, très-visqueuse, inoxydable ou à peu près, d'un goût amer et aromatique, douée, surtout

à chaud, d'une légère odeur balsamique, extrêmement soluble dans l'éther, dans la benzine et dans l'alcool, peu ou point soluble dans le sulfure de carbone.

Après l'extraction de la monobenzoycine, le liquide demeure séparé en deux couches, toutes deux insolubles dans l'éther.

La couche supérieure, exposée dans le vide pendant plusieurs jours, fournit des indices de cristallisation. Elle s'émulsionne avec l'eau; elle donne par la chaleur des cendres alcalines.

La densité de la monobenzoycine est égale à 1,228 à 16°,5.

Refroidie à 40°, elle forme une masse transparente, presque solide, résineuse et susceptible de s'étirer en longs fils.

Soumise à l'action de la chaleur, elle commence à bouillir à 320° en se décomposant, et fournit de l'acroléine et de l'acide benzoïque en abondance. Il se développe en même temps une odeur agréable, analogue à celle qui se produit dans la distillation de l'huile de ricin.

Traitée par la potasse à chaud, elle reproduit l'acide benzoïque.

Traitée à froid par l'alcool et par l'acide chlorhydrique, elle se change en glycérine et en éther benzoïque.

La monobenzoycine, traitée par l'ammoniaque, se change en benzamide cristallisée. Ces cristaux se rapprochent de la formule :

$$C^{14}H^{7}AzO^{2}.$$

La monobenzoycine devient acide par l'action prolongée de l'air.

TRIBENZOYCINE. $C^{48}H^{20}O^{12} = 3C^{14}H^{6}O^{4} + C^{6}H^{8}O^{6} - 6HO.$

La tribenzoycine s'obtient en chauffant la monobenzoycine à 250°, pendant quatre heures, avec 10 à 15 fois son poids d'acide benzoïque.

La matière extraite à la manière ordinaire, après l'évaporation de l'éther au bain-marie, se présente comme une substance résineuse, presque solide. Après purification, on l'obtient sous forme de belles aiguilles blanches, qui sont neutres, grasses au toucher, assez fusibles.

Traitées par l'acide chlorhydrique et l'alcool, ces aiguilles donnent de l'éther benzoïque.

SÉBINE. $C^{32}H^{36}O^{16} = C^{20}H^{18}O^{8} + 2C^{6}H^{8}O^{6} - 4HO.$

L'acide sébacique produit avec la glycérine à 200° une combinaison, la sébine.

La sébine est un corps neutre, cristallisé. Elle ne se forme qu'en très-petite quantité.

La sébine, soumise à l'action de la chaleur, fournit de l'acroléine.

Traitée par l'oxyde de plomb, elle se résout en acide sébacique et en glycérine.

L'alcool, mêlé d'acide chlorhydrique, la décompose à froid en éther sébacique et en glycérine.

Une sébine s'obtient également, et en grande abondance, par l'action du gaz chlorhydrique à 100° ; le corps ainsi obtenu est liquide et mêlé de chlorhydrine.

Fortement desséché à 120°, et abandonné à lui-même pendant quelques jours, il finit par cristalliser partiellement. Refroidi à — 40°, il se solidifie en totalité.

CAMPHORINE.

L'acide camphorique forme à 200° une combinaison neutre visqueuse comme de la térébenthine épaissie, soluble dans l'éther, résoluble par l'oxyde de plomb en acide camphorique et en glycérine. Elle ne se produit qu'en faible proportion.

COMBINAISONS FORMÉES PAR LA GLYCÉRINE ET LES ACIDES ORGANIQUES AVEC LE CONCOURS DES ACIDES CHLORHYDRIQUE ET BROMHYDRIQUE.

ACÉTOCHLORHYDRINE. $C^{10}H^9ClO^6$.

L'acétochlorhydrine s'obtient en même temps que l'acétodichlorhydrine :

$$C^{10}H^9ClO^6 = C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 + HCl - 4HO.$$

C'est un composé neutre, liquide, incolore, doué d'une odeur analogue au précédent, mais plus faible. Il est volatil vers 250°.

ACÉTODICHLORHYDRINE. $C^{10}H^8Cl^2O^4$.

La réaction du chlorure acétique sur la glycérine, même à froid, est immédiate et extrêmement violente : son produit principal est l'acétodichlorhydrine.

En même temps une certaine quantité d'acétochlorhydrine prend naissance :

$$C^{10}H^8Cl^2O^4 = C^6H^8O^6 + C^4H^4O^4 + 2HCl - 6HO.$$

L'acétodichlorhydrine se forme également en faisant passer pendant deux ou trois jours du gaz chlorhydrique dans un mélange formé de volumes égaux de glycérine et d'acide acétique cristallisable maintenu à 100°.

L'acétodichlorhydrine est une huile limpide, neutre, douée d'une odeur fraîche et éthérée qui rappelle celle de l'éther acétique; elle est peu soluble dans l'eau, bout et distille à 205° sans éprouver de décomposition.

Traitée à 100° par une solution aqueuse de baryte, elle se décompose avec régénération de glycérine et d'acides chlorhydrique et acétique.

DIACÉTOCHLORHYDRINE. $C^{14}H^{11}ClO^8$.

La diacétochlorhydrine se produit en faisant réagir le chlorure d'acétyle sur un mélange à volumes égaux de glycérine et d'acide acétique cristallisable. Le produit de la réaction, distillé entre 230° et 260°, fournit la diacétochlorhydrine.

C'est un composé neutre, liquide, doué d'une odeur faible. Il est volatil vers 245°.

ACÉTO-CHLORHYDROBROMHYDRINE. $C^{10}H^8ClBrO^4$.

Cette combinaison s'obtient en traitant la glycérine par un mélange à équivalents égaux de chlorure d'acétyle et de bromure d'acétyle.

L'acéto-chlorhydrobromhydrine est un liquide neutre, limpide et incolore, mais se colorant très-faiblement sous l'influence de la lumière. Il est doué d'une odeur faible qui rappelle à la fois l'éther acétique et le bromure d'éthylène. Ce corps bout vers 228° et distille sans décomposition sensible. (MM. BERTHELOT et DE LUCA.)

BENZOCHLORHYDRINE.

La benzochlorhydrine s'obtient en faisant agir le gaz chlorhydrique sur un mélange de glycérine et d'acide benzoïque.

La benzochlorhydrine est neutre et liquide.

Refroidie à — 40°, elle se solidifie, mais elle redevient liquide dès que la température s'élève.

Traitée par la potasse, elle reproduit de l'acide chlorhydrique et de l'acide benzoïque.

Traitée par l'acide chlorhydrique et l'alcool, elle forme de l'éther benzoïque et de la glycérine.

Cette combinaison peut être représentée par la formule suivante :

$$C^{20}H^{11}ClO^6 = C^{14}H^6O^4 + HCl + C^6H^8O^6 - 4HO.$$

GLYCIDE ET SES DÉRIVÉS.

Un certain nombre de dérivés de la glycérine peuvent être rattachés à un corps oxygéné $C^6H^6O^4$ qui n'a pas encore été isolé, et qui a reçu le nom de *glycide*. Ce corps diffère de la glycérine $C^6H^8O^6$ par 2 molécules d'eau, et pourrait être considéré comme étant de la glycérine anhydre.

Le glycide, étant l'anhydride d'un alcool triatomique, doit être assimi-

lable à un alcool diatomique possédant deux séries d'éthers composés représentés par les formules générales :

(1) $C^6H^6O^4 + A - 2HO.$

(2) $C^6H^6O^4 + A + A' - 4HO.$

A et A' représentant les formules d'un acide hydraté monobasique.

Entre les éthers glycériques et les éthers du glycide, il existera la même différence qu'entre la glycérine et le glycide, c'est-à-dire que les éthers de la première série différeront par 2HO des éthers glycériques correspondants.

M. Reboul a précisément obtenu les éthers du glycide par l'élimination de l'eau des éthers glycériques. Il lui a fallu pour cela recourir à une voie indirecte. En soumettant la glycérine dichlorhydrique à l'action des alcalis, elle perd HCl et donne le *glycide chlorhydrique :*

$$C^6H^6Cl^2O^2 - HCl = C^6H^5ClO^2.$$

Le résultat est le même que si l'on enlevait 2HO à la glycérine chlorhydrique :

$$C^6H^7ClO^4.$$

Le *glycide bromhydrique* s'obtient par une réaction analogue à celle qui fournit le glycide chlorhydrique; le *glycide iodhydrique* ne peut être obtenu que par double décomposition.

Ce mode de formation des éthers du glycide à 1 équivalent d'hydracide, s'étend aux éthers à 2 équivalents; ils s'obtiennent par la soustraction de 2 équivalents d'eau aux éthers glycériques à 2 équivalents d'hydracide. Cette soustraction s'effectue aussi en enlevant 1 équivalent d'hydracide aux éthers glycériques à 3 équivalents d'hydracide :

$$\underbrace{C^6H^5Br^3}_{\text{Glycérine tribromhydrique.}} - HBr = \underbrace{C^6H^4Br^2}_{\text{Glycide dibromhydrique.}}.$$

Les *glycides chlorhydrobromhydrique* et *dichlorhydrique* C^6H^4ClBr et $C^6H^4Cl^2$ sont le résultat d'une action analogue. (M. Reboul.)

GLYCIDE CHLORHYDRIQUE. — ÉPICHLORHYDRINE. $C^6H^5ClO^2$.

Le glycide chlorhydrique, qui est identique avec l'épichlorhydrine, peut être obtenu en traitant la glycérine dichlorhydrique par la potasse caustique. La glycérine dichlorhydrique perd ainsi 1 équivalent d'acide chlorhydrique, conformément à l'équation suivante :

$$\underbrace{C^6H^6Cl^2O^2}_{\text{Glycérine dichlorhydrique.}} - HCl = \underbrace{C^6H^5ClO^2}_{\text{Glycide chlorhydrique.}}.$$

La glycérine dichlorhydrique, servant à la préparation du glycide chlorhydrique, se prépare en saturant par l'acide chlorhydrique gazeux un mélange de glycérine et d'acide acétique cristallisable, maintenu à 100°.

La plus grande partie de la glycérine dichlorhydrique passe à la distillation entre 180° et 220°, mélangée avec beaucoup de glycérine acétodichlorhydrique bouillant à 205°, et avec un peu de glycérine acétochlorhydrique bouillant vers 250°. Il est inutile de recourir à une purification fondée sur la distillation fractionnée, car la glycérine acéto-dichlorhydrique, traitée par la potasse solide en petits fragments, produit de l'acétate de potasse et de la glycérine dichlorhydrique : 500 centimètres cubes du produit brut nécessitent l'emploi de 350 grammes de potasse caustique.

L'alcali est dissous dans la plus petite quantité d'eau possible : la dissolution tiède est versée par petites portions et agitée chaque fois; il faut avoir soin de laisser refroidir avant de faire une nouvelle addition de dissolution.

L'huile surnageante est décantée et desséchée. On distille en recueillant à part ce qui passe avant 165°. Un petit nombre de distillations fractionnées permettent d'obtenir un produit bouillant entre 118° et 119°; ce produit est le glycide chlorhydrique pur.

Le glycide chlorhydrique est un liquide mobile, plus dense que l'eau, d'une odeur éthérée analogue à celle du chloroforme; sa saveur est sucrée, puis brûlante et poivrée. Il brûle avec une flamme éclairante et fuligineuse, bordée de vert; il est presque insoluble dans l'eau, dont on le débarrasse difficilement au moyen du chlorure de calcium.

Sa densité = 1,194 à 11°. Il bout à 118-119°. L'alcool et l'éther le dissolvent en toutes proportions.

La formule $C^6H^5ClO^2$, qui représente sa composition, correspond à 4 volumes de vapeur.

L'acide sulfurique réagit avec force sur le glycide chlorhydrique.

Le chlorure de zinc agit vivement; en refroidissant, il y a combinaison pure et simple des deux corps.

Le glycide chlorhydrique, chauffé à 100° en vase clos avec une dissolution alcoolique d'ammoniaque, produit une masse blanche, solide, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, les acides et les alcalis. Cette masse est formée d'une sorte d'amide représentée par la formule :

$$C^{12}H^{12}ClAzO^4.$$

Le glycide chlorhydrique, agité à froid avec l'ammoniaque en dissolution dans l'eau, s'épaissit et disparaît totalement au bout de quelques jours. La liqueur sirupeuse, saturée par l'acide chlorhydrique et évaporée, laisse déposer du chlorhydrate d'ammoniaque et retient un sel incristallisable. La potasse extrêmement concentrée en sépare une base gommeuse, rougeâtre, qu'une addition d'eau froide fait disparaître.

Le glycide chlorhydrique se combine directement avec les hydracides,

l'eau, les alcools, les acides, en donnant naissance à des éthers glycériques.

Cette méthode permet d'obtenir un grand nombre d'éthers glycériques nouveaux, difficiles à obtenir par d'autres moyens.

ACTION DES HYDRACIDES SUR LE GLYCIDE CHLORHYDRIQUE.

Le glycide chlorhydrique, mélangé avec de l'acide chlorhydrique fumant, produit une élévation de température; en même temps la couche inférieure du liquide augmente de volume, et sa consistance devient oléagineuse. Cette dernière partie, distillée à 180°, après avoir été lavée avec du carbonate de soude en dissolution et séchée sur du chlorure de calcium, donne de la *glycérine dichlorhydrique pure*.

L'action de l'acide bromhydrique est plus violente que la précédente.

Le glycide chlorhydrique augmente de volume en se colorant en rouge. Le liquide obtenu par la dissolution de la matière huileuse est de la *glycérine chlorhydrobromhydrique*. Sa formation est représentée par l'équation :

$$\underbrace{C^6H^5ClO^2}_{\text{Glycide chlorhydrique.}} + BrH = \underbrace{C^6H^6ClBrO^2}_{\text{Glycérine chlorhydrobromhydrique.}}.$$

L'acide iodhydrique fumant agit sur le glycide chlorhydrique avec une énergie extrême. Le liquide s'échauffe considérablement. Il se forme par suite de la réaction une huile lourde et fortement colorée par de l'iode. Le liquide ainsi obtenu, soumis à la distillation, bout à une température de 215° et se décolore d'une manière à peu près complète. L'éther commence à distiller, et il se décompose alors partiellement en émettant des vapeurs d'iode qui colorent très-fortement le liquide condensé.

Le liquide obtenu peut être décoloré plus simplement en mettant une trace de phosphore dans le flacon qui le contient et qu'il faut tenir à l'abri de la lumière. L'éther est devenu parfaitement incolore au bout de deux ou trois jours.

GLYCIDE BROMHYDRIQUE (ÉPIBROMHYDRINE). $C^6H^5BrO^2$.

Le glycide bromhydrique, qui est identique avec l'épibromhydrine, s'obtient en agitant la glycérine dibromhydrique avec une solution aqueuse concentrée de potasse qu'on ne verse que par petites fractions. L'eau, ajoutée au magma qui est le résultat de la réaction, dissout le bromure de potassium formé et sépare un liquide lourd qui, soumis à la distillation, passe vers 138° à 140°. Ce liquide est le glycide bromhydrique.

L'acide chlorhydrique fumant se combine avec lui pour former le corps $C^6H^6ClBrO^2$, identique avec celui qui résulte de l'action de l'acide bromhydrique sur le glycide chlorhydrique.

L'acide iodhydrique fumant se combine avec le glycide bromhydrique en dégageant beaucoup de chaleur ; il se dépose une huile pesante, fortement colorée par de l'iode. Ce corps n'est pas volatil. Pour le purifier, il doit être agité avec une dissolution très-étendue de potasse qui lui enlève son acide libre et le décolore.

GLYCIDE IODHYDRIQUE. $C^6H^5IO^2$.

Le glycide iodhydrique s'obtient en chauffant à 100°, en vases clos, pendant deux ou trois jours, du glycide chlorhydrique et de l'iodure de potassium bien desséchés. L'eau, ajoutée au produit de la réaction, dissout le chlorure de potassium formé, ainsi que l'excès d'iodure de potassium, et laisse un liquide plus lourd, qui est légèrement coloré en jaune rougeâtre par de l'iode. Le glycide chlorhydrique est isolé de ce liquide par des distillations fractionnées. Il est soluble dans l'alcool et l'éther. Il entre en ébullition à 167°. Sa densité est de 2,3 à 13°. Il est inflammable et brûle en donnant d'abondantes vapeurs violettes d'iode.

Le glycide iodhydrique s'unit directement avec l'acide chlorhydrique et donne un éther identique avec celui qui a été obtenu au moyen de l'acide iodhydrique et du glycide chlorhydrique.

Avec l'acide bromhydrique, il donne la *glycérine bromhydroiodhydrique*. L'acide iodhydrique se combine avec lui et forme un liquide visqueux, lourd et fortement coloré par de l'iode.

ÉTHERS DU GLYCIDE A 2 ÉQUIVALENTS D'HYDRACIDE.

GLYCIDE DICHLORHYDRIQUE. $C^6H^4Cl^2$.

Le glycide dichlorhydrique se prépare en chauffant légèrement dans une cornue de la glycérine trichlorhydrique et de la potasse solide concassée. Une réaction très-vive ne tarde pas à se manifester en développant une quantité de chaleur considérable. La partie la plus dense qui a passé à la distillation, est agitée avec de l'acide sulfurique étendu pour lui enlever la petite quantité de glycide chlorhydrique qu'il contient. Une distillation isole de ce mélange un liquide bouillant entre 101° et 102°, qui est l'éther dichlorhydrique du glycide.

Le glycide dichlorhydrique est un liquide très-mobile, d'une odeur éthérée très-pénétrante et légèrement alliacée. Il brûle très-difficilement avec une flamme fuligineuse et colorée en vert. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité = 1,21 à 20°.

Les hydracides se combinent avec le glycide dichlorhydrique à la température de 100° pour former un éther glycérique.

GLYCIDE CHLORHYDROBROMHYDRIQUE. C^6H^4ClBr.

Le perbromure de phosphore agit sur le glycide chlorhydrique pour

produire de la glycérine dibromhydrochlorhydrique qui produit avec la potasse une réaction violente. Il distille de l'eau et un liquide qui forme au-dessous de l'eau une couche distincte. On retrouve dans la cornue du bromure de potassium et un corps solide jaunâtre, insoluble dans tous les réactifs. Cette couche inférieure est agitée avec de l'acide sulfurique étendu. Le mélange donne par distillation l'éther chlorhydrobromhydrique du glycide, bouillant entre 126° et 127°. Ce composé est liquide, incolore, lorsqu'on le maintient à l'abri de la lumière, qui lui communique une teinte jaunâtre. Il possède une odeur éthérée et pénétrante, légèrement alliacée. Il est plus lourd que l'eau, dans laquelle il est insoluble. Sa densité est égale à 1,69 à 14°. Il est inflammable et brûle avec une flamme très-fuligineuse.

Le sodium attaque à chaud le glycide chlorhydrobromhydrique pour former du bromure de sodium, et le liquide distillé possède une odeur alliacée pénétrante. Si on le met en contact avec de l'iode et qu'on enlève celui-ci par une solution alcaline, il reste un corps blanc que l'on peut faire cristalliser dans l'alcool bouillant, ou mieux dans l'éther chlorhydrique ordinaire. Ce corps blanc est peut-être de l'iodure d'allyle chloré qui prendrait naissance de la manière suivante :

$$\underbrace{C^6H^4ClBr}_{\text{Glycide chlorhydrobromhydrique}} + Na = C^4H^4Cl + NaBr.$$

GLYCIDE DIBROMHYDRIQUE. $C^6H^4Br^2$.

Le glycide dibromhydrique résulte, comme les deux précédents, de l'action de la potasse en morceaux sur la glycérine tribromhydrique :

$$C^6H^4Br^2 = C^6H^5Br^3 - HBr.$$

L'huile lourde qui se trouve dans le récipient, donne le glycide dibromhydrique dans tout ce qui distille avant 156°. Une seconde distillation permet de l'obtenir à l'état de pureté.

Il se présente sous forme d'un liquide insoluble dans l'eau, d'une odeur alliacée très-prononcée.

Sa densité = 2,06 à 11°.

Le composé iodhydrique, appartenant au même type que les trois corps précédents, n'a pas été obtenu.

Le brôme, en réagissant sur le glycide chlorhydrique, produit un liquide lourd, insoluble dans l'eau, d'une densité de 2,10 à 13°, ayant pour formule :

$$C^6H^4Cl^2Br^2.$$

Le brôme agit d'une manière analogue sur le glycide chlorhydrobromhydrique et forme le composé :

$$C^6H^4ClBr^3.$$

Avec le glycide dibromhydrique, on obtient le composé :

$$C^6H^4Br^4.$$

ACTION DE L'AMMONIAQUE EN SOLUTION ALCOOLIQUE SUR LE GLYCIDE DIBROMHYDRIQUE.

Le glycide dibromhydrique, chauffé à 100° dans un tube fermé, avec de l'ammoniaque dissoute dans l'alcool, donne naissance à des cristaux de bromure d'ammonium. Si, après avoir chassé l'alcool par évaporation, on ajoute de l'eau, cette dernière dissout le bromure d'ammonium et laisse une huile insoluble. L'acide chlorhydrique la dissout presque totalement. La dissolution est traitée par la potasse, qui met en liberté des gouttelettes plus denses que l'eau. La base ainsi obtenue forme avec l'acide chlorhydrique un sel incristallisable qui donne, avec le bichlorure de platine, un sel double peu soluble dans l'alcool. Ce chloroplatinate se décompose par l'action de la chaleur en se boursouflant beaucoup, et donne une grande quantité de charbon poreux. Cette base correspond à la formule :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^4Br \\ C^6H^4Br \\ H \end{matrix}\right\} AzHCl + PCl^2.$$

ACTION DES OXACIDES SUR LE GLYCIDE CHLORHYDRIQUE.

Un mélange à volumes égaux d'acide acétique et de glycide chlorhydrique, chauffé à 100° pendant quelques heures, se transforme en un liquide oléagineux dont on peut retirer aisément par distillation la glycérine acétochlorhydrique bouillant vers 250°. Cette méthode est générale, et peut être employée pour préparer des éthers mixtes analogues à celui qui vient d'être décrit.

ACTION DE L'EAU SUR LE GLYCIDE CHLORHYDRIQUE.

Le glycide chlorhydrique fixe 2 équivalents d'eau et donne naissance à de la glycérine chlorhydrique :

$$C^6H^5ClO^2 + 2HO = C^6H^7ClO^4.$$

Cette réaction est souvent accompagnée d'une production de glycérine qui peut se représenter par l'équation suivante :

$$2(C^6H^5ClO^2) + 4HO = C^6H^6Cl^2O^2 + C^6H^8O^6.$$

ÉTHERS MONOALCOOLIQUES DU GLYCIDE ET ÉTHERS GLYCÉRIQUES MIXTES A 1 ÉQUIVALENT D'ALCOOL ET 1 ÉQUIVALENT D'HYDRACIDE.

La combinaison directe des alcools avec le glycide chlorhydrique $C^6H^5ClO^2$ et ses homologues s'effectue à la température de 200° environ

en vase clos, et exige pour se produire un contact de plusieurs heures. Elle est toujours accompagnée d'une réaction secondaire donnant naissance à deux produits dont l'abondance relative dépend essentiellement de la nature de l'alcool réagissant. Ainsi, le glycide chlorhydrique et l'hydrate d'amyle s'unissent pour donner l'éther amylchlorhydrique de la glycérine. Mais en même temps il se forme de la glycérine dichlorhydrique et de la diamylglycérine.

Les éthers mixtes de cette catégorie sont dédoublés par les alcalis aqueux qui, en leur enlevant 1 équivalent d'hydracide non éliminable dans le corps primitif, les transforment en éthers monoalcooliques du glycide. Ceux-ci, à leur tour, fixent comme leurs homologues 1 équivalent d'hydracide au simple contact et régénèrent le même éther glycérique mixte obtenu par la première méthode synthétique.

AMYLGLYCIDE ET GLYCÉRINE CHLORHYDRAMYLIQUE.

Un mélange à volumes égaux de glycide chlorhydrique et d'huile de pommes de terre, chauffé en vase clos à 220°, pendant dix à douze heures, diminue de volume. La consistance du liquide devient beaucoup plus oléagineuse, et il acquiert une légère coloration jaune. Il commence à bouillir vers 140°: de l'alcool amylique, mêlé de glycol chlorhydrique, passe d'abord à la distillation; vers 190°, apparaissent de nouvelles stries huileuses dues à de la glycérine dichlorhydrique. Le thermomètre continue à monter jusque vers 275° à 280°. Plusieurs distillations isolent la glycérine amylchlorhydrique bouillant vers 235°.

L'amylglycide se prépare en prenant tout ce qui passe de 225° à 260° dans la préparation précédente, et en l'agitant avec une solution bouillante et concentrée de potasse caustique en excès. Il se forme beaucoup de chlorure de potassium et une huile mobile, d'une odeur aromatique, qui est séparée du bromure de potassium en dissolvant ce dernier dans l'eau. Plusieurs distillations de cette huile donnent l'amylglycide bouillant à 188°.

L'amylglycide est un liquide mobile plus léger que l'eau dans laquelle il est insoluble. Sa densité = 0,90 à 20°. Il est inflammable et brûle avec une flamme très-éclairante. Il possède une odeur aromatique tout à fait analogue à celle que possède le coing parvenu à l'état de maturité. Sa composition peut être représentée par la formule :

$$C^6H^5(C^{10}H^{11})O^4.$$

L'acide chlorhydrique fumant transforme l'amylglycide en glycérine amylchlorhydrique, qui se présente sous la forme d'un liquide huileux, insoluble dans l'eau, qui distille vers 235°; ce liquide brûle facilement avec une flamme fuligineuse, verte sur les bords. Sa densité = 1,0 à 20°.

L'acide chlorhydrique peut être remplacé par ses homologues, les acides bromhydrique et iodhydrique.

L'amylglycide se combine avec l'eau par l'action prolongée d'une température de 200° pour former l'amylglycérine :

$$C^6H^5(C^{10}H^{11})O^4 + 2HO = \underbrace{C^6H^7(C^{10}H^{21})O^6}_{\text{Amylglycérine.}}.$$

ÉTHYLGLYCIDE ET GLYCÉRINE ÉTHYLCHLORHYDRIQUE.

Un mélange à volumes égaux de glycide chlorhydrique et d'alcool absolu, chauffé en vases clos à 180° pendant dix heures, se transforme en un liquide huileux, d'une odeur poivrée, qui se résout par la distillation en un corps bouillant entre 188° et 189°, qui est un mélange de trois liquides, glycérine dichlorhydrique, glycérine éthylchlorhydrique et diéthylglycérine. L'analyse de ce produit impur conduit à des nombres variables et éloignés de ceux qu'exige la formule :

$$C^6H^6(C^4H^5)ClO^4.$$

Il est décomposé par la potasse en solution concentrée et chaude. L'odeur poivrée disparaît pour faire place à une odeur éthérée, due à un nouveau liquide mobile, qui surnage l'excès de dissolution saline.

La distillation isole aisément de l'éthylglycide retenant de grandes quantités de glycide chlorhydrique qui proviennent du dédoublement par la potasse de la glycérine dichlorhydrique mélangée à l'éther mixte : $C^6H^6(C^4H^5)ClO^4$.

L'éthylglycide purifié est un liquide mobile, d'une odeur éthérée agréable, mais faible ; il est soluble dans l'eau. Sa densité est à très-peu de chose près celle de l'eau. Il bout entre 128° et 129°.

Il s'unit directement aux hydracides avec dégagement de chaleur ; avec l'acide chlorhydrique, il donne la glycérine éthylchlorhydrique bouillant à 188°.

Cet éther est un liquide huileux, d'une odeur poivrée et piquante, surtout à chaud. Il est insoluble dans l'eau, un peu soluble dans l'acide chlorhydrique. Il est inflammable et brûle avec une flamme verte.

Les acides bromhydrique et iodhydrique donnent avec l'éthylglycide deux nouveaux éthers mixtes :

$$C^6H^6(C^4H^5)BrO^4$$
et $C^6H^6(C^4H^5)IO^4$.

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CORPS GRAS NEUTRES.

HUILES.

Les trois substances qui constituent la plupart des corps gras, soit d'origine végétale, soit d'origine animale, sont la *stéarine*, la *margarine* et l'*oléine*. On comprend alors que les huiles végétales et les graisses animales doivent offrir un grand nombre de propriétés communes. Dans la plupart des cas, la petite quantité de matières colorantes, sapides ou odorantes, qu'elles contiennent, modifient à peine leurs propriétés chimiques.

Les corps gras qui existent dans les graines des végétaux, sont ordinairement enfermés dans des cellules; la chaleur ne suffirait pas pour rompre ces cellules, il faut les briser par trituration ; on comprime ensuite à la presse les graines dont les cellules ont été brisées, et l'on ajoute souvent la chaleur à la pression.

Dans quelques cas, on déplace la matière grasse contenue dans les graines en soumettant celles-ci à l'action de l'eau; il est rare qu'on emploie les dissolvants pour extraire les huiles des végétaux.

Les huiles ont une consistance tout à fait variable : quelques-unes peuvent rester liquides sous l'influence d'un froid assez considérable ; d'autres, comme l'huile d'olive, se solidifient toujours en hiver; quelques-unes enfin présentent une consistance de graisse : tels sont les beurres de palme, de coco et de cacao.

Les huiles sont plus légères que l'eau; leur densité varie entre 0,919 et 0,970.

L'air agit différemment sur les huiles : les unes sèchent rapidement, et sont nommées *huiles siccatives;* d'autres, au contraire, portent le nom d'*huiles non siccatives,* et ne se résinifient que très-lentement.

Pendant leur dessiccation, les huiles absorbent de l'oxygène. Cette absorption se fait inégalement, et elle est favorisée par la chaleur. Ainsi, une huile de noix, qui, en six mois, n'avait absorbé que 20 à 30 fois son volume d'oxygène, a pu absorber 80 volumes d'oxygène dans le mois suivant. (Th. de Saussure.)

Lorsqu'une huile s'oxyde à l'air, sa température s'élève rapidement, et l'on cite des exemples d'incendies qui se sont produits par l'inflammation spontanée des huiles au moment de leur oxydation. Ces sortes de combustions sont assez fréquentes lorsque les huiles sont divisées par certaines matières organiques, comme le coton.

Des huiles que l'on conserve dans des caves peuvent absorber une assez grande quantité d'oxygène pour que l'atmosphère de ces caves devienne impropre à la respiration.

Lorsque les graines et les diverses substances oléagineuses sont sou-

mises à une division qui brise les cellules et met en contact intime les substances dont elles se composent, les corps gras neutres renfermés dans ces graines se changent en acides gras et en glycérine.

Ce dédoublement s'opère sous l'influence d'un ferment inconnu, mais dans des conditions parfaitement déterminées : on sait que l'air n'intervient pas dans la réaction. Ainsi des graines contenant une huile neutre, étant broyées et introduites aussitôt dans un vase que l'on ferme hermétiquement, donnent, lorsqu'on les comprime, au bout de quelques jours, une huile mélangée d'acides gras.

La rapidité avec laquelle a lieu cette saponification, varie avec la température et la nature des graines broyées. Ainsi, tandis que des noix réduites en pâte ont donné, à une température de 10° à 25°, après cinq jours, une huile contenant 9 pour 100 de son poids d'acides gras, des amandes douces ont donné, après trois semaines, une huile ne contenant que 3,5 pour 100 d'acides gras.

De plus, la quantité de ferment que contiennent les graines oléagineuses est insuffisante pour saponifier complétement leur huile. La graine d'œillette est celle qui a donné le plus d'acide gras ; mais la proportion de cet acide n'a jamais dépassé 90 pour 100.

(M. Pelouze.)

On admet généralement que les huiles sont formées par le mélange de la margarine avec l'oléine.

Il existe dans les huiles des oléines différentes; les huiles non siccatives diffèrent des huiles siccatives, non-seulement par leurs propriétés, mais aussi par leur composition. (MM. Boudet et Pelouze.)

L'oléine des huiles non siccatives peut se transformer en une matière solide (*l'élaïdine*) sous l'influence des acides azotique et hypoazotique, ou par l'action de l'azotate de protoxyde de mercure, lorsque ce sel, ayant été préparé à froid, contient en dissolution une certaine quantité d'acide hypoazotique.

Ce fait important, découvert par M. Poutet, de Marseille, a été ensuite examiné avec soin par M. Félix Boudet; il peut servir à reconnaître différents mélanges d'huiles.

L'huile d'olive, en effet, se solidifie sous l'influence du protoazotate de mercure, tandis que l'huile de graine, et particulièrement celle d'œillette, avec laquelle l'huile d'olive est souvent altérée, ne se solidifie pas.

En soumettant donc un mélange d'huile d'olive et d'huile de graine à l'action du protoazotate de mercure, on peut en quelque sorte, d'après la consistance que prend le mélange, reconnaître la proportion des huiles qui le constituent.

Les huiles, exposées à l'air, deviennent acides et contractent une odeur désagréable; c'est ce phénomène qui porte le nom de *rancissement* : l'huile, dans ce cas, éprouve une espèce de fermentation qui est due à l'influence des corps azotés qu'elle tient en dissolution. On peut

éviter jusqu'à un certain point le rancissement des huiles en les chauffant fortement ; la chaleur coagule la matière animale et suspend son action.

Les huiles, soumises à l'influence de la chaleur, se transforment d'abord en acide margarique, en acide oléique et en glycérine ; elles donnent ensuite naissance aux produits de décomposition de ces trois corps.

Lorsque, au lieu de chauffer progressivement les corps gras en vases clos, on les soumet brusquement à l'action d'une chaleur rouge, ils se décomposent complétement, et se transforment presque entièrement en carbures d'hydrogène gazeux dont le mélange peut servir à l'éclairage.

Le chlore et le brôme agissent sur les huiles et forment des produits bromés et chlorés qui n'ont pas encore été examinés.

M. Larivière a étudié l'action de l'acide azotique sur les différentes huiles ; il a vu que les huiles siccatives et non siccatives donnent naissance d'abord à un acide que M. Laurent a découvert en traitant l'acide oléique par l'acide azotique, et produisent en outre constamment des acides cyanhydrique et œnanthylique.

PROCÉDÉS ANALYTIQUES SERVANT A RECONNAÎTRE LA PURETÉ DES HUILES (1).

Nous avons vu que les huiles s'altéraient à l'air, devenaient rances, et que les unes se desséchaient en un vernis, tandis que les autres devenaient épaisses et incapables de brûler sans fumée.

On prévient ces sortes d'altérations en les conservant dans des vases de poterie, dans des dames-jeannes, des jarres ou des réservoirs de pierre, placés dans un lieu frais, et surtout à l'abri du contact de l'air.

Les huiles peuvent être altérées par la présence des substances métalliques, telles que le cuivre, le plomb, provenant des vases où elles auraient séjourné. La présence de ces métaux peut être facilement reconnue.

Les huiles sont souvent l'objet de falsifications nombreuses qui consistent à les mêler, soit avec d'autres huiles inférieures en qualité ou en prix, soit avec des graisses ou avec des huiles animales.

Pour connaître ces sophistications, on a proposé divers procédés généraux fondés :

1° Sur les différences de densité des huiles grasses ;

2° Sur les différences qu'elles présentent dans leur point de congélation ;

3° Sur le dégagement de chaleur plus ou moins considérable qu'elles occasionnent au contact de l'acide sulfurique concentré ;

4° Sur les réactions qu'elles présentent avec l'acide hypoazotique, qui a la propriété de solidifier l'oléine des huiles ;

(1) Ces détails analytiques sont extraits de l'ouvrage de M. Chateau sur les corps gras.

5° Sur les changements de coloration et de consistance qu'elles éprouvent par l'action des acides et des alcalis.

Il est facile de voir que les méthodes employées dans l'analyse des huiles grasses peuvent être réunies en trois grands groupes :

1° Les méthodes organoleptiques ;

2° Les méthodes physiques ;

3° Les méthodes chimiques.

Méthodes organoleptiques. — Le caractère de l'odeur est, de tous les caractères fournis par l'usage des sens, celui qui est le plus employé par les commerçants pour reconnaître la pureté d'une huile : dans bien des cas même, il leur suffit. Pour avoir nettement l'odeur d'une huile, il faut s'en frotter l'intérieur des mains pour faciliter le dégagement de l'odeur. On doit faire observer toutefois qu'une même huile, provenant d'un même fruit ou d'une même graine, n'a pas toujours la même odeur, et que l'odeur des huiles varie avec les pays et selon qu'elles ont été exprimées à chaud ou à froid.

La saveur peut donner aussi un caractère : on sait en effet que beaucoup de commerçants goûtent l'huile et finissent par reconnaître de cette manière si une huile est falsifiée.

Moyens physiques. — On a proposé de distinguer les huiles grasses en prenant leurs densités à l'aide d'aréomètres, dits *oléomètres*, à réservoir cylindrique très-grand, et à tige très-longue portant inscrites les densités de toutes les huiles, depuis la plus légère (l'huile de suif ou acide oléique) jusqu'à la plus lourde (l'huile de ricin).

L'alcoomètre de Gay-Lussac, ainsi que l'a proposé M. Heydenreich, peut servir pour ces déterminations. On prend l'eau pour unité, et l'on part de l'huile de suif pour arriver à l'huile de ricin.

On pourrait d'ailleurs construire un pèse-huile, sur lequel le point le plus bas serait 0,970, ou un peu plus que la densité de l'huile de ricin, et le point le plus haut serait 0,900 (densité de l'huile de suif) ; on diviserait ensuite cet espace en 70 divisions, de manière que chaque degré correspondrait à un millième de densité.

Différents oléomètres ont été imaginés : ils remplissent avec plus ou moins d'exactitude le but proposé. Tels sont :

1° L'*oléomètre à froid de Lefebvre*, dont le réservoir cylindrique est plus grand que celui d'un aréomètre ordinaire, et dont la tige est très-longue. Cette tige porte une échelle graduée sur laquelle sont inscrites les densités des diverses huiles commerciales. A la gauche de l'échelle et en face de la densité, sont inscrits les noms des huiles.

L'oléomètre à froid a été gradué à + 15° ; les essais doivent donc être faits à la même température, pour éviter les corrections.

2° L'*oléomètre* ou *élæomètre de M. Gobley*, qui ne sert que pour les huiles d'olive et d'œillette.

3° *L'oléomètre à chaud de Laurot*, qui a été adopté par les épurateurs, et qui est spécial à l'huile de colza brute.

La chaleur a été aussi employée pour reconnaître la falsification des huiles.

M. Maumené, puis M. Fehling, ont remarqué que, lorsqu'on mélange de l'huile avec de l'acide sulfurique, il se produit une élévation de température différente pour plusieurs huiles. Ces chimistes ont mis à profit cette observation, pour apprécier dans certains cas la pureté des huiles du commerce.

Ils ont remarqué que les huiles siccatives s'échauffent toujours, par l'action de l'acide sulfurique concentré, bien plus que les huiles grasses non siccatives, et donnent même lieu à un dégagement d'acide sulfureux.

Pour déterminer la chaleur produite, on commence par noter la température de l'huile et celle de l'acide : on les pèse dans un petit verre; on les mêle en agitant vivement avec un bon thermomètre, et l'on observe attentivement l'élévation maximum de la température.

Moyens chimiques. — *Action de l'acide hypoazotique.* — Nous avons vu que l'acide hypoazotique solidifie l'oléine, qui se transforme ainsi en élaïdine, tandis que le principe liquide des huiles siccatives ne se concrète pas dans les mêmes circonstances : l'acide hypoazotique est du reste moins sensible que le mélange d'acide hypoazotique et d'acide azotique. M. Boudet, partant de ce fait, a proposé ce dernier mélange pour reconnaître la pureté des huiles d'olive.

Dans la réaction de l'acide hypoazotique, on met aussi à profit les diverses colorations produites par ce gaz, ainsi que le temps plus ou moins long que certaines huiles mettent à se solidifier.

Action de l'acide sulfurique. — La coloration des huiles par l'action de l'acide sulfurique a été proposée par M. Heydenreich, puis par M. Lefebvre (d'Amiens), pour distinguer les diverses huiles les unes des autres.

M. Perrot a proposé d'employer, dans le même but, l'acide sulfurique saturé de bichromate de potasse.

M. Crace-Calvert a également conseillé l'emploi de l'acide sulfurique, mais à des degrés différents de concentration.

Action de l'acide azotique. — M. Crace-Calvert a également proposé, pour le même but, l'acide azotique, mais à des degrés différents de concentration.

Action d'un mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique. — M. Behrens a proposé l'emploi de 10 grammes d'un mélange, à poids égal, d'acide azotique et d'acide sulfurique ordinaire pour 10 grammes d'huile, pour reconnaître la falsification des diverses huiles par celles de sésame.

M. Crace-Calvert a conseillé aussi l'emploi de ce mélange.

Action de l'acide phosphorique sirupeux. — M. Crace-Calvert a proposé l'emploi de cet acide pour reconnaître le mélange des huiles végétales avec celles de poisson.

Action de l'eau régale. — M. Crace-Calvert a également proposé l'eau régale faite avec 25 volumes d'acide chlorhydrique à 1,115 de densité et 1 volume d'acide azotique à 1,330. On emploie 1 volume d'eau régale pour 5 volumes d'huile. On obtient des colorations assez uniformes qui deviennent très-nettement différentes, lorsqu'on ajoute à l'huile ainsi traitée de la soude caustique à 1,34 de densité. Les consistances diverses que prennent les huiles par ce deuxième traitement, sont assez tranchées pour permettre, dans bien des cas, de reconnaître 10 pour 100 d'une huile donnée.

Action du chlore. — M. Fauré (de Bordeaux) a proposé en 1839 l'emploi du chlore, pour distinguer d'une manière générale les huiles végétales des huiles animales.

En effet, un courant de ce gaz, passant pendant quelques minutes dans une huile végétale, la décolore légèrement, ou n'altère pas sensiblement sa couleur; tandis que le même gaz, introduit dans une huile animale, la colore instantanément en brun, et cet effet augmente graduellement jusqu'à la rendre noire. Les huiles de poisson et de cétacé, l'huile de raie exceptée, sont par ce moyen décelées immédiatement dans les huiles à brûler.

Parmi les huiles animales, l'huile de pied de bœuf est la seule qui ne devienne pas noire par l'action du chlore gazeux; elle perd au contraire sa couleur jaune pour devenir parfaitement blanche.

Action de l'ammoniaque. — M. Fauré, en 1839, a également proposé l'action de l'ammoniaque pour connaître la pureté des huiles. Suivant ce chimiste, les couleurs et les consistances variables que cet alcali donne aux huiles peuvent servir à reconnaître des mélanges.

Action de la soude caustique. — L'emploi de la soude caustique a été indiqué par M. Crace-Calvert, pour distinguer principalement les huiles de poisson, par la coloration rouge qu'elle leur communique à chaud.

La coloration rouge est tellement nette, que 1 pour 100 d'huile de poisson peut être découvert dans toute autre huile.

L'huile de chènevis prend, par l'action de la soude caustique, une couleur jaune-brun, et devient si épaisse, que le vase qui la contient, peut être renversé sans rien laisser perdre de son contenu, tandis que l'huile de lin prend une couleur jaune, plus claire, et reste fluide.

L'huile d'arachide est caractérisée parce qu'elle donne une masse blanche devenant solide cinq minutes après l'action de l'alcali : cette propriété caractérise encore les huiles de Gallipoli et de navette, à l'exclusion de toutes les autres qui demeurent fluides.

Action de la potasse caustique. — M. Mialhe a proposé l'emploi de la potasse à l'alcool pour déceler la présence d'un centième d'huile de crucifères dans toute autre espèce d'huile. On fait bouillir pendant quelques minutes, dans une capsule de porcelaine, 25 à 30 grammes d'huile à essayer avec une solution de 2 grammes de potasse à l'alcool dans 20 grammes d'eau distillée, puis on jette sur un filtre préalablement

mouillé; l'eau alcaline filtrée, mise en contact avec un papier imprégné d'acétate de plomb ou d'azotate d'argent, dénote la présence du soufre. Si l'on s'est servi d'une capsule d'argent, la coloration noire est immédiate et très-appréciable. Ce procédé est, comme on le voit, fondé sur la présence du soufre dans les graines des crucifères, et, par suite, dans les huiles qui en proviennent. Il est d'ailleurs très-sensible.

PROCÉDÉS GÉNÉRAUX DE M. CRACE-CALVERT.

M. Crace-Calvert, voyant les différentes colorations produites par l'action des acides sulfurique et azotique concentrés sur les huiles, a examiné quelle serait l'action des mêmes acides étendus.

Les acides qu'il emploie, sont l'acide sulfurique et l'acide azotique à différentes densités.

L'acide sulfurique, de 1,475, de 1,530 et de 1,635 de densité, donne des colorations différentes. Il en est de même pour l'acide azotique de 1,180, de 1,220 et de 1,330.

M. Crace-Calvert propose aussi d'employer l'acide phosphorique, le mélange d'acide sulfurique et d'acide azotique, l'eau régale. Enfin, il profite des colorations et des consistances diverses produites par la soude caustique agissant seule, ou employée immédiatement après l'action de l'acide azotique étendu ou du mélange d'acide azotique et d'acide sulfurique, ou enfin après l'eau régale, pour reconnaître un certain nombre d'huiles.

Les proportions d'huile et d'acide sont, pour toutes les réactions, de 1 volume d'acide pour 5 volumes d'huile. On agite le mélange et on laisse reposer de cinq à quinze minutes, suivant la concentration des acides. Quant aux réactions données par la soude sur les huiles traitées par les acides, la proportion est de 10 volumes de soude pour 5 volumes d'huile traitée.

PROCÉDÉS DE M. CAILLETET.

Les procédés que M. Cailletet a proposés pour reconnaître le mélange des huiles commerciales sont au nombre de quatre :

1° On fait réagir pendant trente secondes sur les huiles un mélange d'acide sulfurique aqueux chaud et d'acide azotique concentré.

La quantité d'acide employé doit varier avec la température à laquelle on opère. Celle qui réussit le mieux, est de 16° à 17°, en employant 5 centimètres cubes d'acide sulfurique concentré, 3 d'acide azotique, 3 d'eau et 4 d'huile.

2° On profite des colorations différentes que les huiles grasses prennent sous l'influence de l'acide hypoazotique dissous dans l'acide azotique, en opérant à une température de 10° à 12° centigrades pour les huiles d'olive, de sésame, d'arachide et de pied de bœuf, et à celle de 16° à 20° pour l'huile de colza.

M. Cailletet se sert, pour cette réaction, de la solution acide du mercure dans l'acide azotique, produite au moyen de 34 à 35 grammes d'acide pour 3gr,40 de mercure ; il emploie le réactif une demi-heure après sa préparation, et opère sur 4 centimètres cubes d'huile et 3 centimètres cubes de réactif, en agitant le tout pendant cinq secondes.

3° On fait agir pendant cinq minutes, à la chaleur de l'eau bouillante, sur 20 grammes d'huile, l'acide hypoazotique produit par 0gr,45 d'acide azotique et 0,25 d'acide sulfurique, et l'on voit en combien de temps la solidification est achevée.

4° On introduit dans un petit verre à expérience 1 centimètre cube de mercure, 12 centimètres cubes d'acide azotique et 4 centimètres cubes d'huile.

Le mercure, en se dissolvant dans l'acide, dégage du bioxyde d'azote qui fait mousser l'huile et la colore.

La coloration de la mousse et de l'huile qui se réunit au-dessous est le caractère invoqué par ce quatrième procédé.

PROCÉDÉS DE M. CHATEAU.

M. Chateau, dans le but de former un premier classement qui facilite la détermination de l'huile, et permet, par suite, d'apprécier sa pureté, se sert des réactions suivantes :

1° L'emploi du *bisulfure de calcium*, donnant un savon jaune restant coloré ou se décolorant;

2° Les colorations fournies par le *chlorure de zinc sirupeux;*

3° Les colorations produites par *l'acide sulfurique ordinaire;*

4° Les colorations données par l'emploi du *bichlorure d'étain fumant;*

5° Les colorations déterminées à froid et à chaud par *l'acide phosphorique sirupeux;*

6° Les colorations qui prennent naissance par l'action de *l'azotate acide de mercure* employé *séparément* et *conjointement* avec l'acide sulfurique.

Ces réactions générales sont complétées par l'emploi de plusieurs autres réactifs, la *potasse*, l'*ammoniaque*, l'*acide azotique*, etc.

En appliquant cette méthode à diverses qualités d'huile d'olive, on obtient les résultats suivants :

HUILE D'OLIVE SURFINE JAUNE D'OR VIF.

Bisulfure de calcium. — Savon jaune d'or, ne se décolorant pas.

Chlorure de zinc. — Décoloration de l'huile, qui devient jaune verdâtre très-pâle.

Acide sulfurique. — Tache jaune. — Par l'agitation, jaune verdâtre, puis vert sale (brunâtre au centre). Au bout de quelques minutes, la teinte verte disparaît pour laisser le ton brun-jaunâtre sale.

Bichlorure d'étain fumant. — D'abord décoloration, puis coloration jaune d'or. — Agitation : la masse s'épaissit rapidement et devient jaune vif. Au bout de quelques heures, la masse se liquéfie en partie, en laissant des grumeaux jaune vif.

Acide phosphorique. — Émulsion vert d'eau pâle à froid. Pas de coloration à chaud.

Azotate acide de mercure seul. — Décoloration, puis coloration jaune verdâtre claire.

Azotate acide de mercure et acide sulfurique. — Coloration terre de Sienne grisâtre, par l'agitation.

Potasse caustique. — Émulsion jaune-paille homogène.

Ammoniaque. — Émulsion jaune-paille non homogène, très-bulleuse.

HUILE D'OLIVE SURFINE LÉGÈREMENT VERDATRE.

Bisulfure de calcium. — Savon jaune vif, ne se décolorant pas.

Chlorure de zinc. — L'huile s'épaissit ; masse légèrement jaunâtre.

Acide sulfurique. — Tache jaune rougeâtre. — Par l'agitation : jaune d'or, jaune orangé, puis rapidement rouge brun comme l'huile de faîne.

Bichlorure d'étain fumant. — Coloration jaune au point de contact. — Par l'agitation, l'huile devient rapidement solide et prend la teinte du miel fin.

Bichlorure d'étain et acide sulfurique. — La teinte fonce en orangé clair, passant au brun clair.

Acide phosphorique. — Émulsion blanc verdâtre à froid. — Pas de coloration autre à chaud.

Azotate acide de mercure seul. — Émulsion verdâtre sale.

Azotate acide de mercure et acide sulfurique. — Coloration jaune brun clair et précipité blanc grisâtre. Par l'agitation, la couleur passe au gris brunâtre homogène ; au bout de quelque temps, la masse devient gris bleuâtre.

Potasse caustique. — Émulsion jaune verdâtre pâle.

Ammoniaque. — Émulsion jaune verdâtre.

HUILE A MANGER ORDINAIRE, D'UNE COULEUR JAUNE VERDATRE CLAIRE.

Bisulfure de calcium. — Savon jaune d'or se décolorant tout de suite et devenant jaune-serin, pâlissant rapidement.

Chlorure de zinc. — Décoloration comme avec l'huile surfine jaune d'or vif.

Acide sulfurique. — Jaune d'or au point de contact. — Agitation : jaune rougeâtre, puis terre de Sienne ; aucune trace de vert.

Avec 5 ou 6 gouttes d'acide, la couleur est plus foncée et la masse s'épaissit.

Bichlorure d'étain fumant. — Seul : coloration jaune devenant orangée. — Agitation : coloration orangée, terre de Sienne. La masse s'épaissit rapidement, devient solide et jaune-orangé, plus foncée qu'avec l'huile surfine.

Acide phosphorique. — Émulsion jaune-vert très-clair. — A chaud : mousse gris rougeâtre, coloration jaune.

Azotate acide de mercure. — Seul : mêmes réactions qu'avec l'huile surfine jaune d'or vif. — Acide sulfurique : précipité jaune grisâtre, nageant dans un liquide jaune rougeâtre ; tout différent de celui donné par l'huile surfine.

Potasse caustique. — Savon épais, blanc jaunâtre, homogène.

Ammoniaque. — Savon très-épais, gélatineux, très-blanc.

HUILE D'AMANDES DOUCES.

L'huile d'amandes douces donne avec les mêmes réactifs les caractères suivants :

Bisulfure de calcium. — Émulsion jaune d'or, ne se décolorant pas.

Chlorure de zinc. — Décoloration à froid ; émulsion lactescente légèrement verdâtre. — A chaud, coloration gris sale.

Acide sulfurique. — Sans agitation, coloration pâle. Avec agitation, coloration jaune foncé (orangé clair), puis jaune verdâtre. L'huile devient épaisse.

Bichlorure d'étain fumant. — Sans agitation, pas de coloration; avec agitation, l'huile s'épaissit difficilement et devient jaune-serin un peu verdâtre, très-épaisse.

L'acide sulfurique ajouté fonce un peu la couleur, qui passe au jaune d'or; la masse ne se liquéfie pas.

Acide phosphorique. — Décoloration à froid; coloration jaune pâle à chaud.

Azotate acide de mercure. — Seul, décolore l'huile par l'agitation; émulsion blanc-grisâtre. — Acide sulfurique : précipité blanc et coloration chocolat clair, par l'agitation.

Potasse. — Savon mou gris jaunâtre, homogène.

Ammoniaque. — Savon mou gris jaunâtre, bulleux.

HUILE DE COLZA.

L'huile pure de colza se comporte avec les mêmes réactifs de la manière suivante :

Bisulfure de calcium. — Savon jaune vif, ne se décolorant pas.

Chlorure de zinc. — Sans agitation : coloration d'un beau vert. — Avec agitation : la masse prend une teinte vert sale, mais très-nette, passe bientôt au vert bleuâtre, et finalement au bleu légèrement verdâtre.

Cette dernière teinte s'affaiblit par l'agitation.

Acide sulfurique. — Sans agitation : taches vertes (beau vert), coloration bleu clair sur les bords; auréoles brun rougeâtre. — Avec agitation : coloration brun rouge au centre, bleu verdâtre sur les bords. En continuant d'agiter, on obtient des colorations jaune verdâtre sale, brunâtre au centre, puis brun rougeâtre clair.

Bichlorure d'étain fumant. — Sans agitation : versé sur l'huile, coloration vert d'herbe (veines vertes). Ces veines finissent par envahir toute l'huile. Sur le bord se montrent des veines brunes. — Avec agitation : la masse huileuse prend un ton vert sale, se solidifie rapidement en devenant filandreuse, et reste d'un vert sale un peu plus foncé qu'avant la solidification.

L'acide sulfurique ajouté fonce la couleur.

Acide phosphorique sirupeux. — A froid, émulsion verte, puis vert bleuâtre, puis jaune sale. — A chaud, effervescence; le feu retiré, coloration jaune clair, mousse blanche, puis grisâtre.

Azotate acide de mercure. — Se mêle intimement à l'huile par l'agitation. La couleur change presque instantanément : de jaune d'or, elle devient vert jaunâtre, puis vert-bleuâtre, puis vert clair, puis jaune verdâtre; l'huile pendant ce temps s'épaissit. — Acide sulfurique : coloration rose brunâtre par l'agitation, puis brun clair; enfin la masse s'épaissit beaucoup, devient homogène en devenant chair sale, puis enfin passe au gris clair sale.

Potasse. — A froid, agitation soutenue, savon jaune d'or vif. — A chaud, donne une masse jaune-vert.

Ammoniaque. — A froid, comme avec la potasse. — A chaud, donne une mousse blanc jaunâtre.

HUILE D'ŒILLETTE DE FRANCE.

L'huile d'œillette de France donne avec les mêmes réactifs les caractères suivants :

Bisulfure de calcium. — Savon jaune vif, ne se décolorant pas.

Chlorure de zinc sirupeux. — Émulsion blanche épaisse.

Acide sulfurique. — Sans agitation, coloration jaune clair. — Avec agitation, colora-

tion jaune légèrement foncée. — Acide sulfurique en grand excès : coloration jaune orangé.

Bichlorure d'étain fumant. — Sans agitation, coloration jaune. — Avec agitation, coloration jaune ne changeant pas. — L'huile s'épaissit rapidement et finit par se solidifier en une masse de consistance mielleuse, jaune-paille d'Italie, miel fin. — L'acide sulfurique ajouté fonce la couleur.

Acide phosphorique sirupeux. — A froid, émulsion blanche, légèrement jaunâtre. — A chaud, très-faible coloration.

Azotate acide de mercure. — Agité avec l'huile, forme un liquide lactescent, légèrement jaunâtre et très-homogène. La masse s'épaissit ensuite. — Si l'on ajoute de l'acide sulfurique, il se forme des veines jaunes devenant brunes par l'agitation. Un excès d'acide sulfurique rend la masse brun foncé, ce qui n'empêche pas que, par l'agitation, on aperçoive le précipité blanc; au bout de quelques minutes, le liquide présente des reflets bleu violacé, très-visibles sur un fond obscur.

Potasse. — Émulsion lactescente, grisâtre, non homogène, très-bulleuse.

Ammoniaque. — Émulsion très-épaisse, blanc légèrement jaunâtre.

HUILE D'OLIVE.

Cette huile, extraite par expression du fruit de l'olivier d'Europe (*Olea europæa*), de la famille des Jasminées, s'obtient principalement en Provence, en Italie, en Espagne et sur les côtes d'Afrique. On récolte les olives quelque temps avant leur maturité; on les écrase et on les presse à froid : cette première opération donne de l'*huile fine* ou *vierge*. Pour retirer une nouvelle quantité d'huile des olives comprimées, on les soumet à l'action de l'eau chaude, qui donne une huile de deuxième qualité. Il existe encore dans le commerce une huile d'olive de qualité inférieure, qu'on obtient en abandonnant à la fermentation des olives entières ou le résidu qu'elles laissent après leur compression.

Dans l'extraction de l'huile d'olive, il faut avoir soin de presser les olives dès qu'elles sont écrasées ; car, en attendant quelque temps, il se manifeste dans la masse une sorte de fermentation qui nuit beaucoup à la qualité de l'huile.

L'huile d'olive commence à se congeler à quelques degrés au-dessus de zéro; elle se rancit facilement, ce qui tient à l'altération d'une matière azotée qu'elle tient en dissolution. Sa densité à 12° est 0,919. Elle est solidifiée rapidement par l'azotate de protoxyde de mercure. Pour l'essayer, on la bat avec le douzième de son poids de ce sel : on reconnaît ainsi la présence de 1/10e et souvent de 1/20e d'huile d'œillette dans l'huile d'olive. Ce procédé d'essai est suffisant, car au-dessous de 1/10e, la fraude ne présente plus d'intérêt.

L'huile d'olive refroidie, comprimée, puis traitée à diverses reprises par l'éther, laisse cristalliser une matière blanche dont le point de fusion ne peut être porté au delà de 20°. Cette matière est une véritable combinaison d'oléine et de margarine, que la saponification transforme en un mélange d'acide oléique, d'acide margarique et de glycérine.

Les huiles d'olive se distinguent dans le commerce en *huiles comestibles* ou *huiles fines, huiles lampantes, huiles de ressence* ou *de récence, huiles à fabrique, sottochiari, raffinées, huiles tournantes, huiles d'enfer* ou *d'infect.*

HUILE DE LIN.

Cette huile s'extrait des semences de lin commun, qui en fournissent un peu plus du cinquième de leur poids. Sa couleur est jaunâtre et son odeur faible. Sa densité, à 12°, est 0,939. C'est une des huiles que le froid congèle le plus difficilement; elle ne se solidifie qu'à 15° ou 20° au-dessous de zéro. Elle se dissout dans 40 parties d'alcool froid, 5 parties d'alcool bouillant et dans 1,6 partie d'éther.

L'huile de lin est très-siccative. Cette propriété, si utile pour la fabrication des vernis gras et des couleurs à l'huile, devient beaucoup plus prononcée dans l'huile de lin qui a été soumise pendant quelques heures à l'ébullition avec de la litharge ou du bioxyde de manganèse. La dessiccation de l'huile de lin est due à une absorption d'oxygène. Au bout de quelques années d'exposition à l'air, elle se résinifie complétement.

L'huile de lin lithargyrée sert à préparer l'encre des imprimeurs, les vernis noirs sur cuir, les taffetas gommés, etc. On peut lui donner la consistance et, jusqu'à un certain point, l'élasticité du caoutchouc, et l'employer à préparer des sondes et plusieurs autres instruments de chirurgie.

L'huile de lin et les autres huiles siccatives ne donnent pas d'élaïdine avec l'acide hypoazotique; elles restent liquides en présence de cet acide. Ces mêmes huiles contiennent une proportion d'hydrogène beaucoup moins considérable que les huiles non siccatives. Les acides liquides retirés des huiles siccatives ne donnent pas d'acide élaïdique et contiennent moins d'hydrogène que les acides gras des huiles non siccatives.

(MM. Boudet et Pelouze.)

L'huile de lin fraîche, et pressée à froid, est facilement saponifiable; elle produit avec la soude un savon jaune et mou. L'acide chlorhydrique sépare de la dissolution aqueuse de ce savon une huile liquide qui laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux d'acide margarique. M. Sacc a examiné l'acide gras liquide extrait de l'huile de lin. Il l'a trouvé différent de l'acide oléique et lui a donné le nom d'*acide linoléique*. L'acide linoléique a pour formule $C^{46}H^{48}O^{5},HO$.

Cet acide est jaune pâle, inodore, très-fluide; il absorbe l'oxygène de l'air avec une très-grande rapidité, même lorsqu'il est uni aux bases et en particulier à l'oxyde de plomb. Cette propriété semble indiquer que, dans l'altération de l'huile de lin par les corps oxydants, l'oxygène agit principalement sur l'acide linoléique.

L'huile de lin, chauffée avec de l'acide azotique étendu de 4 fois son poids d'eau, prend une belle couleur rouge et donne lieu à un dégagement de gaz sans odeur nitreuse. En prolongeant l'action de l'acide azotique sur cette huile, les vapeurs nitreuses apparaissent en abondance, et

il se forme dans le mélange une espèce de membrane visqueuse, élastique, présentant, quand on l'étire, l'éclat de la soie. Cette substance jaunit bientôt et se solidifie en se changeant en une résine d'un brun rouge qui est mêlée à de l'acide margarique. L'eau mère acide laisse déposer, par la concentration et le refroidissement, de l'acide oxalique et de l'acide subérique.

L'huile de lin donne, par l'action de l'acide azotique, les acides pimélique, subérique, succinique et tous les produits de l'oxydation de l'acide margarique.

Les expériences de M. Jonas sur la transformation des huiles siccatives, et en particulier de l'huile de lin, en une espèce de caoutchouc (*caoutchouc des huiles*), provoqueront sans doute quelques nouvelles applications de cette huile.

L'huile de lin, exposée à une haute température, forme une *glu* épaisse comme de la térébenthine. En faisant bouillir pendant plusieurs heures ce résidu avec de l'eau acidulée par l'acide azotique, on obtient une matière de consistance emplastique qui durcit par l'exposition à l'air. Cette matière s'amollit, sans toutefois se fondre, par la chaleur de l'eau bouillante, et acquiert une grande élasticité ; elle a beaucoup de ressemblance avec le caoutchouc. Elle se gonfle considérablement dans l'éther et se dissout dans l'essence de térébenthine et dans le sulfure de carbone : une dissolution de potasse concentrée la durcit; elle se dissout, au contraire, dans les liqueurs alcalines très-étendues et reproduit par l'action des acides un corps semblable au caoutchouc. Elle est soluble dans une dissolution alcoolique de potasse caustique : les acides la précipitent de cette dissolution.

M. Jonas a proposé l'emploi de la dissolution éthérée du *caoutchouc des huiles* pour rendre les étoffes imperméables.

Les huiles fournissent une quantité d'autant plus grande de ce caoutchouc qu'elles sont plus siccatives ; les huiles de noix et de lin en donnent huit à dix fois autant que l'huile d'œillette.

HUILE DE BEN.

Cette huile donne, par la saponification, de l'acide stéarique, de l'acide margarique et deux nouveaux acides fixes, l'*acide bénique* et l'*acide moringique*.

L'*acide bénique* $C^{30}H^{29}O^3,HO$ présente la plus grande analogie avec l'acide palmitique. Il cristallise en mamelons volumineux, qui sont fusibles à 53°, et forme un *éther bénique* $C^4H^5O,C^{30}H^{29}O^3$, soluble et cristallisable.

L'*acide moringique*, dont le nom est tiré de celui des semences de ben (*Moringa aptera*), a pour formule $C^{30}H^{27}O^3,HO$. Il est liquide, incolore ou jaunâtre, d'une saveur et d'une odeur peu sensibles. Il cristallise quand on l'expose à la température de zéro, et se colore en rouge foncé par le contact de l'acide sulfurique. (M. WALTER.)

D'après M. Voelcker, l'huile de ben qu'on trouve dans le commerce de la droguerie, et qui est extraite des noix du *Moringa oleifera*, donnerait, par la saponification, de l'acide margarique, de l'acide oléique et deux acides gras solides, différents des acides bénique et moringique.

HUILE DE RICIN.

Cette huile, qui est employée en médecine comme purgatif, est extraite des semences du *Ricinus communis;* elle est d'une consistance épaisse, d'une couleur jaunâtre, d'une saveur fade, qui devient âcre lorsque l'huile a ranci ; elle se congèle à — 18°. Sa densité à 12° est 0,969. Elle se distingue des autres huiles par sa grande solubilité dans l'alcool et l'éther.

L'action des alcalis caustiques sur l'huile de ricin donne naissance à de la glycérine et à trois acides gras : l'*acide margaritique*, l'*acide ricinique* et l'*acide oléoricinique* ou *élæodique*. (MM. Bussy et Lecanu.)

L'ammoniaque convertit l'huile de ricin en *ricinolamide* $C^{38}H^{35}AzO^4$.

Lorsqu'on distille l'huile de ricin avec une dissolution de potasse, il passe dans le récipient de l'alcool caprylique, tandis qu'il reste dans la cornue du sébacate de potasse. (M. Bouis.)

L'huile de ricin, traitée par un mélange d'acide sulfurique et de bichromate de potasse, donne de l'acide œnanthylique et du valéral. (M. Arzbaecher.)

D'après M. Saalmuller, l'huile de ricin contient un acide solide, l'*acide ricinoléique* $C^{38}H^{35}O^5,HO$, qui fond à 74° et se rapproche, par sa composition, de l'acide palmitique. La partie liquide contient un acide, d'une densité égale à 0,94, solide à — 10°, huileux à la température ordinaire, jaunâtre, sans odeur, d'une saveur âcre et persistante.

M. Saalmuller a obtenu l'*éther ricinoléique* et plusieurs *ricinoléates*.

L'huile de ricin, soumise à la distillation, se décompose vers 270° et donne naissance à divers produits volatils, parmi lesquels se trouvent les acides ricinique, élæodique, œnanthylique, une petite quantité d'acroléine et une proportion considérable d'une substance particulière que M. Bussy a décrite sous le nom d'*œnanthol*, et qui constitue le véritable *aldéhyde œnanthylique*.

L'œnanthol peut être séparé, par des distillations réitérées, des acides qui l'accompagnent, et purifié par une rectification sur du chlorure de calcium.

Ce corps a pour formule $C^{14}H^{14}O^2$; il est incolore, très-fluide, d'une odeur aromatique, pénétrante, assez agréable ; sa saveur est sucrée d'abord, puis âcre et pénétrante ; il est à peine soluble dans l'eau, mais il se dissout en proportion considérable dans l'alcool et l'éther. Il bout entre 155° et 160°, en subissant toutefois une décomposition partielle, et forme avec l'eau un hydrate cristallisé $C^{14}H^{14}O^2,HO$.

L'oxygène et l'air le transforment avec une extrême rapidité, même à la température ordinaire, en acide œnanthylique :

$$\underbrace{C^{14}H^{14}O^2}_{\text{Œnanthol.}} + O^2 = \underbrace{C^{14}H^{13}O^3,HO}_{\text{Acide œnanthylique.}}$$

Les divers agents d'oxydation opèrent facilement la transformation de l'œnanthol en acide œnanthylique. La potasse en fusion produit, avec l'œnanthol, un dégagement d'hydrogène et de l'œnanthylate de potasse : $C^{14}H^{14}O^2 + KO,HO = KO,C^{14}H^{13}O^3 + H^2$.

L'œnanthol réduit, comme l'aldéhyde, les sels d'argent ; les vases dans lesquels a lieu cette réaction, se trouvent argentés.

L'œnanthol absorbe rapidement le chlore, produit de l'acide chlorhydrique et un corps analogue au chloral, qui a pour formule $C^{14}H^{11}Cl^3O^2$.

L'acide azotique étendu et froid transforme l'œnanthol en une substance isomérique, inodore, cristallisable et fusible à 12°, nommée *métœnanthol*.

L'œnanthol se forme en petite quantité, lorsqu'on traite par l'acide azotique les acides stéarique et margarique ; mais il est alors mélangé à de l'acide œnanthylique, résultant de l'oxydation de l'œnanthol. (M. Bussy.)

L'acide azotique produit encore, en réagissant sur l'œnanthol, de l'acide caproïque, de l'acide oxalique et du *nitracol*, matière huileuse découverte par M. Redtenbacher dans les produits de l'oxydation de l'acide choloïdique.

Lorsqu'on chauffe pendant vingt-quatre heures, en vase clos, à une température de 120°, l'œnanthol avec cinq ou six fois son poids de potasse concentrée, on en sépare une huile volatile que l'on considère comme un *hydrure d'œnanthyle* $C^{14}H^{14}O$. Ce composé est facilement transformé en acide œnanthylique par l'acide azotique ou par la potasse en fusion. (M. Tilley.)

Il se forme en outre dans cette réaction de l'acide œnanthylique qui reste combiné avec la potasse. (M. Williamson.)

Les bisulfites alcalins produisent avec l'œnanthol des combinaisons cristallisables. Cette propriété peut servir dans la purification de l'œnanthol. Si, après avoir agité avec du carbonate de potasse les produits bruts de la distillation de l'huile de ricin, on chauffe le mélange, on décante la liqueur oléagineuse qui se sépare, et on la fait digérer à une douce chaleur avec une dissolution de bisulfite de soude, l'œnanthol se dissout, tandis que les substances étrangères restent insolubles, et peuvent être enlevées par décantation. La combinaison d'œnanthol et de bisulfite de soude cristallise par le refroidissement. En la décomposant à chaud par l'acide sulfurique étendu, on en sépare l'œnanthol. (M. Bertagnini.)

L'œnanthol, ou aldéhyde œnanthylique, peut être transformé en alcool œnanthylique : pour arriver à ce résultat, l'aldéhyde œnanthylique, dissous dans l'acide acétique cristallisable, est chauffé au contact du zinc à une pression un peu supérieure à la pression atmosphérique. L'hydro-

gène naissant se fixe et fournit de l'éther œnanthylacétique. On purifie le produit par l'eau et le bisulfite de soude. Cet éther acétique est un liquide oléagineux, plus léger que l'eau, insoluble dans ce liquide, d'une odeur agréable de fruits et bouillant vers 180°. L'analyse a donné des nombres qui correspondent à la formule $C^{14}H^{15}O,C^4H^3O^3$.

La potasse le dédouble en acétate de potasse et en *alcool œnanthylique* $C^{14}H^{16}O^2$.

L'alcool œnanthylique est un liquide incolore, insoluble dans l'eau ; son odeur se rapproche de celle de l'alcool caprylique ; il bout vers 165°. Son analyse correspond bien à la formule $C^{14}H^{16}O^2$.

On a dérivé de cet alcool l'acide sulfœnanthylique dont on a analysé le sel de baryte $C^{14}H^{15}O,BaO,2SO^3$.

Distillé avec du chlorure de zinc fondu, l'alcool œnanthylique a fourni un carbure $C^{14}H^{14}$. (MM. Bouis et Carlet.)

ACIDE ŒNANTHYLIQUE. $C^{14}H^{13}O^3,HO$.

C^{14}	1050,00		64,61
H^{13}	162,50		10,00
O^3	300,00		19,07
HO	112,50		6,32
	1625,00		100,00

L'huile de ricin, traitée par l'acide azotique, donne naissance à de l'acide subérique, à de l'acide oxalique, et surtout à de l'acide œnanthylique.

L'acide œnanthylique est liquide, d'une odeur aromatique agréable, d'une saveur sucrée et piquante. L'eau n'en dissout que des traces ; il est soluble dans l'alcool, l'éther et l'acide azotique. Soumis à l'action de la chaleur, il distille vers 148°, mais une partie s'altère constamment et donne des produits empyreumatiques.

L'acide œnanthylique ne se solidifie pas sous l'influence d'un abaissement de température de — 15° à — 20°. Il brûle avec une flamme claire et fuligineuse. Cet acide présente avec l'acide œnanthique une certaine analogie de composition et de propriétés. Il ne diffère de l'acide œnanthique que par 1 équivalent d'oxygène :

Acide œnanthylique.. $C^{14}H^{13}O^3,HO$.
Acide œnanthique.... $C^{14}H^{13}O^2,HO$.

Les *œnanthylates* ont pour formule générale $MO,C^{14}H^{13}O^3$. Le sel de potasse est incristallisable : sa dissolution concentrée produit une gelée épaisse et transparente. Il donne de l'acide œnanthylique anhydre lorsqu'on le distille avec de l'oxychlorure de phosphore.

L'acide œnanthylique anhydre est oléagineux, d'une odeur analogue à celle de l'acide caprylique anhydre. Sa densité, prise à 11°, est égale à

0,92. Il se change en *œnanthylamide* $C^{14}H^{15}AzO^2$ sous l'influence du gaz ammoniac. (MM. CHIOZZA et MALERBA.)

Les *œnanthylates de baryte* et *de strontiane* se présentent en paillettes nacrées et brillantes.

L'*œnanthylate de cuivre* est soluble dans l'alcool, très-peu soluble dans l'eau ; il cristallise en aiguilles d'un beau vert.

L'*œnanthylate de plomb* est aussi cristallisable. Le sel d'argent est blanc, insoluble : il peut être obtenu par double décomposition.

Pour obtenir l'acide œnanthylique, on chauffe dans un appareil distillatoire de verre 1 partie d'huile de ricin avec 2 parties d'acide azotique étendu du double de son volume d'eau. Il se manifeste une vive réaction. Après plusieurs heures d'ébullition, on traite par l'eau les produits distillés qui contiennent de l'acide œnanthylique, de l'acide azotique et de l'acide hypoazotique. On voit nager à la surface de la liqueur une substance huileuse qu'on distille de nouveau avec de l'eau. On la dessèche en dernier lieu au moyen de l'acide phosphorique fondu. L'acide œnanthylique est alors pur et anhydre, et se sépare facilement de l'acide phosphorique qui a servi à le dessécher.

ÉTHER ŒNANTHYLIQUE. $C^4H^5O,C^{14}H^{13}O^3$.

Cet éther est très-mobile, plus léger que l'eau, d'une odeur agréable, qui diffère peu de celle de la nitrobenzine. Il est soluble dans l'alcool, l'esprit de bois et l'éther. Il cristallise confusément sous l'influence d'un froid de — 15° à — 20°.

L'éther œnanthylique se volatilise sans altération. On peut l'obtenir anhydre, en le distillant sur du chlorure de calcium, dans un courant d'acide carbonique.

Le procédé général de préparation des éthers que nous avons indiqué, et qui consiste à diriger un courant de gaz chlorhydrique dans la dissolution alcoolique de l'huile qu'on veut éthérifier, est applicable à l'éther œnanthylique.

PALMINE. — ACIDE PALMIQUE. $C^{34}H^{32}O^5,HO$.

C^{34}	2550,00		71,57
H^{32}	400,00		11,22
O^5	500,00		14,03
HO	112,50		3,18
	3562,50		100,00

L'huile de ricin, traitée à froid par l'acide hypoazotique, l'acide azotique ou l'acide sulfureux, donne naissance à une matière neutre, la *palmine*. (M. F. BOUDET.)

La palmine, amenée à l'état de pureté par la pression et les dissolvants, est blanche, insipide, fusible à 48°, insoluble dans l'eau, soluble

à 30° dans le double de son poids d'alcool, très-soluble dans l'éther. La saponification peut changer la palmine en glycérine et en un acide particulier, l'*acide palmique*, qu'on obtient aussi en traitant à chaud l'huile de palme par l'acide azotique pur, ou par l'acide hypoazotique.

L'acide palmique, purifié par des cristallisations successives dans l'alcool, fond à 44°. Il laisse après le refroidissement une masse de cristaux groupés en étoiles.

L'*éther palmique* $C^4H^5O,C^{34}H^{32}O^5$ forme des cristaux fusibles à 16°,5, presque insolubles dans l'eau et très-solubles dans l'alcool. On l'obtient comme la plupart des éthers gras, en saturant de gaz acide chlorhydrique une dissolution alcoolique d'acide palmique.

HUILE DE PALME.

Cette huile est retirée par expression des amandes du fruit d'une espèce de palmier qui croît principalement en Guinée et au Sénégal.

L'huile de palme fond à 29° ; elle a une odeur agréable, une couleur jaune ; on la décolore en la soumettant à l'action combinée de l'air, de l'eau et d'une température d'environ 100°.

L'huile de palme est principalement formée par une matière neutre, fusible à 50°, la *palmitine*, que les alcalis hydratés transforment en glycérine et en *acide palmitique*. Cette substance est mêlée dans l'huile de palme avec une matière colorante jaune et avec un ferment qui transforme peu à peu la palmitine en glycérine et en acide palmitique. L'huile de palme récente ne contient que de très-faibles quantités d'acides gras libres, mais elle s'acidifie peu à peu et subit une véritable *saponification spontanée*. Son point de fusion s'élève alors, et elle peut contenir avec le temps jusqu'aux 4 cinquièmes de son poids d'acide libre.

(MM. Boudet et Pelouze.)

L'huile de palme est l'objet d'un commerce considérable, surtout en Angleterre, où l'on emploie annuellement une vingtaine de millions de kilogrammes de cette huile à la fabrication des savons et des bougies. Après l'avoir décolorée, on peut en séparer, par une pression convenablement ménagée, une huile liquide et une substance solide, fusible entre 45° et 49° (palmitine presque pure), avec laquelle on fait directement des bougies. L'huile fluide et l'huile dans son état naturel servent à fabriquer des savons.

BEURRE OU HUILE DE COCO.

On extrait cette huile de la noix de coco. C'est une des matières grasses naturelles les plus complexes. On en retire, par la saponification, de la glycérine et six acides différents, circonstance qui semble indiquer, dans le beurre de coco, l'existence de six principes immédiats neutres.

Le beurre de coco est blanc ou légèrement coloré en jaune ; il fond entre 15° et 20°. Il rancit facilement, et son odeur, d'abord très-faible, devient désagréable et rappelle celle du fromage fort.

Les acides qu'on peut retirer du savon de beurre de coco, en le décomposant par un léger excès d'acide sulfurique, sont les suivants :

L'acide caproïque	$C^{12}H^{12}O^4$.
L'acide caprylique	$C^{16}H^{16}O^4$.
L'acide caprique	$C^{20}H^{20}O^4$.
L'acide laurostéarique	$C^{24}H^{24}O^4$.
L'acide myristique	$C^{28}H^{28}O^4$.
L'acide palmitique	$C^{32}H^{32}O^4$.

La présence de l'acide sébacique dans les produits de la distillation des acides du beurre de coco semble démontrer la présence de l'oléine dans le beurre de coco. (M. SAINT-EVRE.)

BEURRE OU HUILE DE MUSCADE.

Cette huile, qui ressemble à du suif, s'extrait par expression des noix de muscade. Elle est formée d'une matière solide, blanche, et d'une matière liquide, jaune, indéterminée : elle contient une faible quantité d'une huile volatile qui lui communique l'odeur agréable de la muscade.

A l'aide de la compression dans du papier non collé, de dissolutions et de cristallisations réitérées dans l'éther, on extrait de l'huile de muscade une matière solide, la *myristine*.

BEURRE DE CACAO.

Le beurre de cacao présente une odeur et une saveur agréables; il est blanc, demi-transparent, insoluble dans l'eau, soluble, surtout à chaud, dans l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine. Après avoir cristallisé un grand nombre de fois dans l'éther, il fond à 29°. Sa densité est 0,91.

La partie solide du beurre de cacao, séparée de la partie liquide qui ressemble à de l'oléine, paraît être une combinaison définie d'oléine et de stéarine. (MM. BOUDET et PELOUZE.)

Pour extraire le beurre de cacao des fèves de cacao, on les réduit dans un mortier légèrement chauffé en une pâte que l'on mêle avec une petite quantité d'eau et que l'on exprime dans une toile entre deux plaques métalliques préalablement chauffées dans l'eau bouillante.

MATIÈRE GRASSE DE LA COQUE DU LEVANT. — ANAMIRTINE.

La coque du Levant contient une matière grasse particulière, fusible à 36°, qui se dépose de sa dissolution dans l'éther bouillant en groupes cristallins dendritiques. Cette matière, désignée sous le nom d'*anamirtine*, donne, sous l'influence prolongée des alcalis hydratés, de la glycérine et de l'*acide anamirtique*. L'anamirtine est mêlée, dans l'huile de coque du Levant, à une huile liquide qui paraît contenir de l'oléine, car elle fournit de l'acide sébacique et de l'acroléine par la distillation.

L'acide anamirtique $C^{35}H^{34}O^3$,HO cristallise en aiguilles fines, d'un éclat nacré, fusible à 68°. Sa dissolution alcoolique, traitée par l'acide chlorhydrique, produit un éther solide, fusible à 32°, d'une saveur butyreuse.

L'éther anamirtique $C^4H^5O,C^{35}H^{34}O^3$ est volatil, mais cependant il se décompose en partie par la distillation.

ACIDE ŒNANTHIQUE. $C^{14}H^{13}O^2,HO$.

C^{14}	1050,00		68,85
H^{13}	162,50		10,65
O^2	200,00		13,11
HO	112,50		7,39
	1525,00		100,00

Cet acide, libre ou combiné avec l'éther (*éther œnanthique*), a été trouvé dans le vin (MM. Liebig et Pelouze). M. Balard a signalé l'existence de l'éther œnanthique dans l'eau-de-vie de marc où il se trouve mêlé avec l'alcool amylique.

L'acide œnanthique est incolore, sans saveur ni odeur bien sensibles; sa consistance est butyreuse, sa fusibilité très-grande; il rougit le tournesol, et se dissout en proportion considérable dans l'alcool, dans l'éther et dans les alcalis caustiques et carbonatés.

Son point d'ébullition s'élève peu à peu de 260° à 295°. Les premiers produits de la distillation sont de l'eau et de l'acide hydraté. L'acide qui distille ensuite, est anhydre et a pour formule $C^{14}H^{13}O^2$.

L'acide œnanthique anhydre a un point d'ébullition et un point de fusion plus élevés que l'acide monohydraté. Il se combine directement avec l'eau et reproduit l'acide ordinaire.

On peut facilement obtenir l'acide œnanthique en traitant l'éther œnanthique par une dissolution chaude et concentrée de potasse ou de soude caustique. Il se dégage de l'alcool et il reste un savon qu'on décompose par l'acide sulfurique étendu d'eau. L'acide œnanthique se sépare immédiatement, et vient former, à la surface de la liqueur, une couche huileuse qu'on décante et qu'on lave à l'eau chaude. L'acide est ensuite desséché sur du chlorure de calcium ou dans le vide.

ÉTHER ŒNANTHIQUE. $C^4H^5O,C^{14}H^{13}O^2$.

C^{18}	1350,00		72,00
H^{18}	225,00		12,00
O^3	300,00		16,00
	1875,00		100,00

Cet éther existe dans tous les vins et leur communique l'odeur particulière qui les caractérise.

L'éther œnanthique est liquide, très-fluide, d'une saveur âcre et désagréable, d'une odeur de vin excessivement forte et qui est presque enivrante. Il est très-soluble dans l'alcool et les éthers. Sa densité est de 0,862; il bout à 230°; sa vapeur, qui est très-inflammable, a une densité égale à 10,477. Un volume de cet éther est formé d'un demi-volume d'acide œnanthique et d'un demi-volume d'éther.

Lorsqu'on fait agir le chlore sur l'éther œnanthique, il se produit un

éther œnanthique chloré $C^4HCl^4O,C^{14}H^{13}O^2$, qui est liquide, sirupeux, d'une odeur agréable, d'une saveur amère, soluble dans l'alcool et dans la potasse en dissolution aqueuse.

Les acides minéraux, versés dans une dissolution d'éther œnanthique chloré dans la potasse, en séparent une huile incolore, inodore, d'une saveur désagréable, acide aux réactifs colorés : c'est l'*acide œnanthique chloré* $C^{14}H^{11}Cl^2O^2,HO$. (M. MALAGUTI.)

L'éther œnanthique est décomposé par les alcalis hydratés avec beaucoup plus de facilité que les autres éthers gras. Il n'est altéré ni par les carbonates alcalins ni par l'ammoniaque.

Pour produire l'éther œnanthique, on chauffe à 150° un mélange de 5 parties de sulfovinate de potasse et 1 partie d'acide œnanthique hydraté. Il se forme à la surface du mélange un liquide huileux composé d'éther et d'acide œnanthique ; on sépare ce dernier acide par une dissolution chaude de carbonate alcalin.

Lorsqu'on distille de grandes quantités de vin ou de lie de vin, on obtient à la fin de l'opération une substance huileuse qui est un mélange d'acide et d'éther œnanthique. L'éther brut, soumis à une distillation ménagée, laisse volatiliser l'éther œnanthique presque pur, si l'on a soin de ne recueillir que le premier quart du produit. On peut obtenir plus facilement l'éther pur, en agitant l'éther brut avec une dissolution chaude de carbonate de soude qui dissout l'acide libre sans altérer l'éther. Le mélange, devenu laiteux, doit être soumis pendant quelques instants à l'ébullition : l'éther s'en sépare et forme à la surface du liquide aqueux une couche qu'on peut enlever facilement. En faisant subir à l'éther un second traitement semblable au premier et en l'agitant ensuite avec du chlorure de calcium, on l'obtient tout à fait pur.

L'éther œnanthique n'existe pas dans le jus de raisin ; on doit donc le considérer comme un produit de fermentation. L'odeur des vins vieux, beaucoup plus forte que celle des vins nouveaux, semble indiquer que l'éther œnanthique continue à se former pendant le travail qui suit la fermentation.

ŒNANTHATE DE MÉTHYLÈNE. $C^2H^3O,C^{14}H^{13}O^2$.

C^{16}	1200,00		70,58
H^{16}	200,00		11,76
O^3	300,00		17,66
	1700,00		100,00

L'éther œnanthique de l'esprit de bois peut être préparé comme l'a indiqué M. Cahours, en soumettant à l'action de la chaleur un mélange d'esprit de bois, d'acide sulfurique concentré et d'acide œnanthique.

Nous ferons suivre l'étude des matières grasses les plus importantes que l'on extrait des végétaux du tableau ci-contre, indiquant les noms, les propriétés principales et l'origine de diverses huiles végétales moins connues.

NOMS DES HUILES.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	ORIGINE.
Huile d'amandes.	Cette huile est jaunâtre, fluide, inodore, d'une saveur agréable, peu soluble dans l'alcool et très-soluble dans l'éther. Elle se concrète à — 25° (SCHÜBLER) et rancit facilement au contact de l'air. Sa densité, prise à 15°, est égale à 0,918. On s'en sert en médecine et dans la parfumerie.	L'huile d'amandes provient des fruits de l'*Amygdalus communis*.
Huile de baleine.	L'huile de baleine est d'un jaune foncé ; son odeur est désagréable ; sa densité est égale à 0,927. Elle se concrete en partie à 0°. Cette huile sert à l'éclairage. On l'emploie dans la fabrication des savons et des cuirs.	L'huile de baleine s'extrait par fusion de l'espèce de lard qui existe sous la peau des baleines.
Huile de bassia	Cette huile, récemment préparée, est solide et de couleur jaune ; elle se décolore rapidement sous l'influence de la lumière. Sa densité est égale à 0,958. L'huile de bassia entre en fusion au-dessus de 26°. Elle est peu soluble dans l'alcool et plus soluble dans l'éther. Elle se saponifie facilement. Le savon d'huile de bassia, décomposé par un acide, donne : 1° de l'acide oléique ; 2° un acide particulier, l'*acide bassique* ; 3° un acide moins fusible que l'acide bassique, et qui a pour formule $C^{30}H^{30}O^4$. (M. HARDWICK.)	On la retire des graines du *Bassia latifolia*.
Huile de belladone	Cette huile est inodore, d'un beau jaune, et d'une saveur fade. Sa densité, prise à 5°, est égale à 0,925. L'huile de belladone commence à s'épaissir à — 16° et se solidifie complétement à — 27°,5. Elle répand, pendant son extraction, des vapeurs qui donnent le vertige aux ouvriers. On l'emploie pour l'éclairage.	Cette huile s'extrait de la semence d'*Atropa belladona*.
Huile de cachalot	L'huile de cachalot est jaune, inodore, d'une saveur désagréable, d'une densité égale à 0,868. Elle se solidifie en partie à 8° et se concrète sous l'influence de l'acide azoteux. Après l'avoir saponifiée par la potasse, on peut retirer du savon plusieurs acides gras, parmi lesquels se trouve un acide liquide à 16°, et qui a pour formule $C^{36}H^{36}O^4$ (M. SCHARLING). L'huile de cachalot est siccative.	Cette huile provient du cachalot à bec (*Balæna rostrata*).
Huile de cameline	Cette huile est jaunâtre, inodore et insipide. Sa densité, prise à 15°, est égale à 0,925. L'huile de cameline se solidifie à — 18°. Elle est siccative. On s'en sert pour l'éclairage.	L'huile de cameline se retire des graines du *Myagrum sativum*.

NOMS DES HUILES.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	ORIGINE.
Huile de chènevis	L'huile de chènevis, extraite nouvellement, est verdâtre ; mais elle jaunit bientôt au contact de l'air. Cette huile se fige à — 15°. Son odeur est désagréable, sa saveur extrêmement fade. On se sert de l'huile de chènevis pour l'éclairage et pour confectionner certains vernis.	L'huile de chènevis se retire de la graine du chanvre (*Cannabis sativa*), qui en fournit 25 pour 100.
Huile de colza	Cette huile est jaune, peu soluble dans l'alcool froid, très-soluble à chaud dans le même liquide, d'une densité égale à 0,913. Elle se concrète à — 6° environ. L'huile de colza fournit par la saponification deux acides gras particuliers : l'un de ces acides, l'*acide brassicique* $C^{88}H^{43}O^{5}$, est solide et cristallisable ; l'autre est liquide, il se solidifie sous l'influence de l'acide hypoazotique (M. Wedski). On emploie l'huile de colza pour l'éclairage.	On extrait l'huile de colza des semences du *Brassica campestris oleifera* ; cette plante en donne 39 pour 100 environ.
Huile de croton	L'huile de croton est d'un jaune pâle, d'une saveur âcre, d'une odeur désagréable ; elle se dissout dans l'alcool et l'éther. On s'en sert en médecine comme purgatif. Les propriétés cathartiques de l'huile de croton sont dues à un acide particulier, l'*acide crotonique*.	L'huile de croton provient des graines du *Croton tiglium*, qui en renferment la moitié de leur poids.
Huile de dauphin.	On en connaît deux variétés : α. Cette huile est d'un jaune clair ; son odeur est désagréable ; sa densité est égale à 0,936. Elle donne par la saponification un mélange d'acides margarique, oléique et valérianique. — β. Cette huile est jaunâtre. Lorsqu'on la refroidit graduellement, elle dépose d'abord une matière solide, puis se concrète en totalité à — 20°. La matière solide qui se dépose en premier lieu, fournit par la saponification un mélange qui renferme moins d'éthal que la cétine, mais plus d'acides gras. La partie liquide, étant saponifiée, donne de la glycérine, des acides margarique, oléique, valérianique, et deux substances solides indéterminées.	α. On l'extrait du *Delphinus phocæna*. β. On la retire du *Delphinus globiceps*.
Huile de faîne.	Cette huile est jaune, inodore et peu fluide. Elle se solidifie à — 17°. Sa densité, prise à 15°, est égale à 0,922.	L'huile de faîne se retire des faînes (fruits du *Fagus sylvatica*), qui fournissent 17 pour 100 d'huile brute.
Huile de foie de morue . . .	Cette huile est jaune ou brunâtre, d'une odeur et d'une saveur désagréables. Sa densité, prise à 17°, varie entre 0,928 et 0,929. Elle contient du chlorure, du brompre, de l'iodure de potassium, de la margarine, de l'oléine, une substance brune particulière, la *gaduine*, et les principes de la bile. On l'emploie en médecine. (M. de Jongh.)	Cette huile se sépare du foie de morue en putréfaction.
Huile de foie de raie	L'huile de foie de raie est d'un jaune clair, d'une odeur moins désagréable que celle de l'huile de foie de morue, très-peu soluble dans l'alcool et très-soluble dans l'éther, d'une densité de 0,928. Cette huile, abandonnée à l'air, laisse déposer une matière solide blanche. Saponifiée par la potasse ou la soude, elle donne de la glycérine et un mélange d'acides margarique, oléique et valérianique. Elle contient une quantité notable d'iodure de potassium. On s'en sert en médecine. (M. Girardin et Preisser.)	Cette huile s'extrait du foie de la raie (*Raia clavata* et *Raia batis*).

Huile de fusain	Cette huile est jaune, peu fluide, d'une odeur faible, d'une saveur désagréable. L'huile de fusain se solidifie à — 15°. Elle est peu soluble dans l'alcool; sa solution alcoolique rougit le tournesol. Traitée par les alcalis, l'huile de fusain se saponifie en donnant un mélange d'acides margarique, oléique, benzoïque et acétique. (M. SCHWEITZER.)	L'huile de fusain provient de l'*Evonymus europæus*.
Huile de laurier	L'huile de laurier est verdâtre, épaisse, d'une odeur désagréable. On l'emploie en médecine.	On la retire des baies fraîches de laurier (fruits du *Laurus nobilis*).
Huile de madi.	Cette huile est jaune, d'une odeur particulière, à peu près insipide, soluble dans 30 parties d'alcool froid. Sa densité, déterminée à 15°, est égale à 0,928. L'huile de madi se concrète par le froid. Elle est siccative et donne par la saponification deux acides gras dont l'un est solide et fond à 60°. On se sert de l'huile de madi pour l'éclairage. (M. RIEGEL.)	L'huile de madi provient des graines du *Madia sativa*, qui en donnent 30 à 40 pour 100.
Huile de moutarde.	On en connaît deux variétés : α. Cette huile est jaunâtre, inodore, d'une densité égale à 0,914. Elle ne se concrète pas par le refroidissement. Saponifiée par les alcalis, elle donne deux acides gras, dont l'un, l'*acide érucique*, a pour formule $C^{44}H^{42}O^4$. — β. L'huile de moutarde noire est jaune, d'une densité égale à 0,917. Elle se solidifie au-dessous de 0°. Elle fournit par la saponification un mélange d'acides stéarique et érucique avec un acide huileux particulier. (M. DARBY.)	α. On l'extrait de la graine de moutarde blanche (*Sinapis alba*), qui en donne 36 pour 100. — β. On la retire de la graine de moutarde noire, qui en fournit environ 18 pour 100.
Huile de navette.	Cette huile est jaunâtre et d'une odeur particulière; sa densité est 0,912 à 15°. Elle se concrète à quelques degrés au-dessous de 0°. On s'en sert pour l'éclairage, pour le foulage des laines et la préparation des cuirs.	L'huile de navette s'extrait des semences du *Brassica napus*, qui en donnent 33 pour 100 environ. Le *Brassica rapa* la fournit en moindre quantité.
Huile de noisette.	L'huile de noisette est incolore, sans odeur et d'une saveur agréable. Elle se fige à — 10°. Sa densité, prise à 15°, est égale à 0,924.	L'huile de noisette provient des semences du *Corylus avellana*, qui en fournit environ 60 pour 100.
Huile de noix	L'huile de noix nouvellement obtenue présente une teinte verdâtre; mais elle ne tarde pas à se décolorer. Elle est inodore, d'une saveur agréable, d'une densité de 0,928 à 12°. Cette huile est solidifiée à — 27°,5. Elle est siccative et employée dans la peinture fine.	On l'extrait des fruits du noyer (*Juglans regia*), qui peuvent en donner jusqu'à 50 pour 100.
Huile d'œillette.	Cette huile est d'un jaune pâle, peu soluble dans l'alcool et très-soluble dans l'éther. Elle se concrète à — 18°. Sa densité, prise à 15°, est égale à 0,924. L'huile d'œillette ne présente aucune propriété narcotique. On s'en sert dans la cuisine et dans la préparation des couleurs fines.	L'huile d'œillette se retire du pavot (*Papaver somniferum*).

NOMS DES HUILES.	PROPRIÉTÉS PRINCIPALES.	ORIGINE.
Huile de pin.	L'huile de pin est jaune et limpide ; son odeur est analogue à celle de l'essence de térébenthine. Elle se solidifie à — 30°. Sa densité, prise à 15°, est égale à 0,93. L'huile de pin, étant siccative, peut servir dans la préparation des couleurs et des vernis.	Cette huile est fournie par le *Pinus abies* et par le *Pinus picea*.
Suif de piney	Ce suif est blanc, d'une odeur agréable, d'une densité égale à 0,926. Il entre en fusion à 35° environ. L'alcool en sépare une oléine particulière dont l'odeur est fort agréable. (M. BABINGTON.)	Le suif de piney provient des fruits du *Vateria indica*.
Huile de prune.	L'huile de prune est jaune, d'une saveur agréable qui rappelle celle des amandes douces. Elle rancit à l'air et se concrète à — 9°. Sa densité, prise à 15°, est égale à 0,912. Dans le Wurtemberg, cette huile sert à l'éclairage.	Cette huile se retire des amandes de prunes (*Prunus domestica*), qui en donnent 33 pour 100 environ.
Huile de raisin.	Cette huile est jaune, inodore, d'une saveur fade. Elle se fige à — 16°. Sa densité, prise à 15°, est égale à 0,920.	L'huile de raisin s'extrait des pepins de raisin, qui en fournissent de 10 à 11 pour 100.
Huile de sésame.	L'huile de sésame est de couleur jaune. Sa densité, prise à 15°, est égale à 0,923. Cette huile sert comme aliment en Orient. On en fait du savon.	L'huile de sésame provient des graines du *Sesamum orientale*.
Huile de soleil.	Cette huile est jaune, d'une saveur fade, d'une odeur agréable, d'une densité égale à 0,926. On s'en sert pour l'alimentation et pour l'éclairage. L'huile de soleil est siccative.	L'huile de soleil se retire des graines d'*Helianthus annuus*, qui en donnent 15 pour 100 environ.
Huile de tabac.	L'huile de tabac est verdâtre, inodore, d'une saveur fade. Elle reste encore liquide à — 15°. Sa densité, prise à 15°, est égale à 0,923. Cette huile est siccative.	On l'extrait des graines du *Nicotiana tabacum*, qui en donnent 31 à 32 pour 100.

MATIÈRES GRASSES EXTRAITES DE L'ORGANISATION ANIMALE.

GRAISSE HUMAINE.

La graisse humaine ne donne, par la saponification, que de l'acide oléique et de l'acide margarique : on la considère donc comme un mélange d'oléine et de margarine.

L'oléine qu'on trouve dans la graisse humaine appartient à la série des oléines non siccatives; l'acide hypoazotique la transforme en élaïdine.

SUIF.

On désigne sous le nom de *suif* les différentes graisses des herbivores. Les masses de graisses extraites par les bouchers portent le nom de *suif en branches ;* elles contiennent du suif proprement dit, et, de plus, des membranes animales qu'on enlève en faisant fondre le suif.

Deux procédés différents sont suivis pour la fonte du suif. Le premier, qui est le *procédé des cretons*, consiste à faire chauffer simplement le suif en branche; dans ce cas, les membranes animales se crispent et laissent suinter les corps gras. Les résidus égouttés se nomment *pains de cretons.*

Le second procédé pour la fonte du suif porte le nom de *procédé à l'acide* (D'ARCET). Le suif en branches est traité par l'acide sulfurique, qui dissout ou désagrége les membranes. Le suif qu'on obtient ainsi, est de belle qualité, mais il présente en été un inconvénient assez grave : l'acide sulfurique paraît avoir déterminé la séparation de l'oléine du suif; car le suif préparé à l'acide est grenu et laisse facilement suinter l'oléine.

On doit considérer le suif comme un mélange de différents corps gras qui sont : la stéarine, la margarine, l'oléine, et de plus, une substance neutre, très-abondante dans le suif de bouc, qu'on a nommée *hircine.*

(M. CHEVREUL.)

Le suif donne, par la saponification, les acides oléique, stéarique, margarique et hircique. La proportion de ce dernier acide est extrêmement faible. Comme les acides solides sont prédominants dans les produits de la saponification du suif, ce dernier corps gras est presque toujours employé dans la fabrication des bougies stéariques.

Le suif forme des savons de bonne qualité, mais qui ont l'inconvénient de présenter toujours une odeur désagréable.

BEURRE.

La composition du beurre paraît être très-complexe. M. Chevreul a démontré que ce corps contient cinq substances neutres, qui sont l'*oléine*, la *margarine*, la *butyrine*, la *caprine* et la *caproïne.*

Ces corps gras, traités par les alcalis, se saponifient et se transforment en acides oléique, margarique, butyrique, caprique et caproïque.

Les acides caprique, caproïque et butyrique sont volatils et peuvent être séparés des acides oléique et margarique par la distillation. En profitant des différences de solubilité des sels de baryte formés par les acides volatils du beurre, on est parvenu à séparer ces différents acides les uns des autres. (M. CHEVREUL.)

Le beurre lavé à l'eau chaude, refroidi et comprimé, donne, par des cristallisations successives dans un mélange d'alcool et d'éther, une matière fusible à 48°, qui présente les caractères de la margarine (BROMÉIS). Le corps gras liquide retiré du beurre par la compression est presque entièrement formé d'une substance différente de l'oléine, que la saponification transforme en glycérine et en un nouvel acide, l'*acide oléobutyrique*, ayant pour formule $C^{34}H^{30}O^4$,HO.

L'acide oléobutyrique présente quelque analogie avec l'acide oléique, mais il s'en distingue en ce que les produits de sa distillation ne contiennent pas d'acide sébacique.

La proportion relative des principes immédiats du beurre varie sans doute dans quelques circonstances; toutefois on assigne au beurre la composition suivante :

Margarine	68
Butyroléine	30
Butyrine, caprine et caproïne	2
	100 (M. BROMÉIS.)

Le beurre est une des matières grasses les plus riches en margarine, mais il ne paraît pas contenir de stéarine. Les beurres rances servent quelquefois à la fabrication des bougies.

Le savon de beurre, distillé avec un excès d'acide chlorhydrique ou sulfurique faible, fournit jusqu'à cinq acides volatils, qui sont les acides butyrique, caproïque, caprique, caprylique et vaccinique. Ce dernier acide paraît remplacer, dans quelques circonstances, les acides butyrique et caproïque. (M. LERCH.)

ACIDE CAPROÏQUE ANHYDRE. $C^{12}H^{11}O^3$.

C^{12}	900,00		67,28
H^{11}	137,50		10,28
O^3	300,00		22,44
	1337,50		100,00

Cet acide est huileux, d'une odeur désagréable, plus léger que l'eau, et neutre aux réactifs colorés. Il s'hydrate rapidement au contact de l'air humide. On l'obtient en faisant réagir l'oxychlorure de phosphore sur le caproate de baryte desséché. (M. CHIOZZA.)

ACIDE CAPROÏQUE HYDRATÉ. $C^{12}H^{11}O^3,HO$.

C^{12}	900,00		62,06
H^{11}	137,50		9,48
O^3	300,00		20,68
HO	112,50		7,78
	1450,00		100,00

Cet acide a été découvert en 1818, par M. Chevreul, parmi les produits de la saponification du beurre.

Propriétés. — L'acide caproïque hydraté est fluide, très-inflammable, d'une densité qui, à 26°, est égale à 0,922. Son odeur rappelle à la fois celle de l'acide acétique faible et celle de la sueur. Il a une saveur acide piquante et un arrière-goût douceâtre très-prononcé. Les parties de la langue sur lesquelles on l'applique, blanchissent. L'eau à 70° dissout la soixante-seizième partie de son poids d'acide caproïque. Il est soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Il bout vers 200° et distille sans subir d'altération. Les acides sulfurique et azotique ne le décomposent pas à froid.

Préparation. — Le beurre, renfermant diverses substances grasses qui donnent seulement des acides fixes par la saponification et plusieurs matières caséeuses, doit être, lorsqu'on veut s'en servir pour préparer l'acide caproïque, purifié de la manière suivante :

Après l'avoir maintenu pendant quelque temps en fusion à 60°, pour que les matières caséeuses qui sont plus denses, tombent au fond du vase, on décante la partie liquide dans un autre vase contenant de l'eau à 40° avec laquelle on agite le beurre plusieurs fois. Lorsque la température s'est abaissée jusqu'à 19°, la margarine se solidifie, tandis que la butyrine, la caprine et la caproïne, restant encore à l'état liquide, peuvent être séparées par décantation et saponifiées par 4 parties de potasse. On décompose le savon ainsi obtenu par une dissolution aqueuse d'acide tartrique, et l'on distille le tout jusqu'à ce que l'eau qui passe dans le récipient, ne soit plus acide. Le liquide distillé est neutralisé par la baryte, et évaporé à sec au bain-marie. Il laisse un résidu formé de butyrate, de caproate, de caprate et de caprylate de baryte : deux de ces sels, le caproate et le butyrate, sont très-solubles dans l'eau, les deux autres le sont fort peu ; en traitant le mélange par 5 ou 6 parties d'eau bouillante, on dissout le caproate et le butyrate de baryte. La dissolution, abandonnée à l'évaporation spontanée, dépose des aiguilles de caproate de baryte. Ce sel, exprimé dans des doubles de papier, est soumis à des cristallisations réitérées, afin de le débarrasser complétement du butyrate. On le place ensuite dans un vase avec de l'acide sulfurique étendu de son poids d'eau. Il se produit du sulfate de baryte, et

l'acide caproïque, mis en liberté, se rend à la surface du mélange sous la forme d'une huile. On dessèche cet acide sur du chlorure de calcium, puis on le rectifie par la distillation. (M. Chevreul.)

Les acides volatils provenant de la saponification du beurre de coco, ceux qui se produisent dans l'oxydation ou la distillation de l'acide oléique, contiennent de l'acide caproïque, et peuvent servir également à la préparation de cet acide.

CAPROATES.

L'acide caproïque est monobasique; les caproates ont pour formule générale $MO,C^{12}H^{11}O^3$.

Tous les caproates traités par l'acide sulfurique étendu donnent de l'acide caproïque, facilement reconnaissable à son odeur.

Nous examinerons seulement les caproates les plus connus.

Caproate de potasse. $KO,C^{12}H^{11}O^3$ (à 100°). — Ce sel est gélatineux et soluble dans l'eau. Il se décompose, sous l'influence d'un courant électrique, en divers produits, parmi lesquels se trouve l'amyle $C^{10}H^{11}$.

(MM. Brazier et Gossleth.)

On obtient le caproate de potasse en abandonnant à l'évaporation spontanée une dissolution d'acide caproïque, qui a été neutralisée par du carbonate de potasse.

Caproate de soude. $NaO,C^{12}H^{11}O^3$ (à 100°). — Ce sel est blanc. On le prépare comme le précédent.

Caproate de baryte. $BaO,C^{12}H^{11}O^3$. — Le caproate de baryte cristallise sous deux formes différentes. On l'obtient en aiguilles brillantes et anhydres quand on évapore sa dissolution à 30°; tandis qu'il se dépose en lamelles hexagonales lorsqu'on abandonne cette dissolution à l'évaporation spontanée. Les derniers cristaux deviennent rapidement opaques au contact de l'air.

Le perchlorure de phosphore, en agissant sur le caproate de baryte, donne naissance à de l'acide caproïque anhydre. (M. Chiozza.)

Les *caproates de strontiane* et *de chaux* sont cristallisables, fusibles et solubles dans l'eau.

Caproate d'argent. $AgO,C^{12}H^{11}O^3$. — Ce sel est blanc et peu soluble dans l'eau.

ÉTHER CAPROÏQUE. $C^{16}H^{16}O^4 = C^4H^5O,C^{12}H^{11}O^3$.

C^{16}	1200,00		66,66
H^{16}	200,00		11,11
O^4	400,00		22,23
	1800,00		100,00

L'éther caproïque est huileux, limpide, d'une odeur d'ananas, d'une

densité égale à 0,882. Il bout à 120° ; la densité de sa vapeur est de 4,965. On le prépare en soumettant à la distillation un mélange formé d'alcool, de caproate de baryte et d'acide sulfurique. (M. LERCH.)

CAPROATE DE MÉTHYLÈNE, $C^{14}H^{14}O^4 = C^2H^3O,C^{12}H^{11}O^3$.

C^{14}	1050,00		64,61
H^{14}	175,00		10,76
O^4	400,00		24,63
	1625,00		100,00

Le caproate de méthylène, ou éther caproïque de l'esprit de bois, est oléagineux, d'une odeur particulière, qui rappelle celle de l'acide caproïque. Sa densité, prise à 18°, est égale à 0,897. Il bout à 150°. On l'obtient en chauffant légèrement un mélange formé de 2 parties d'acide caproïque, dissoutes dans 2 parties d'esprit de bois et de 1 partie d'acide sulfurique concentré. (M. FEHLING.)

CAPROATE D'AMYLÈNE. $C^{22}H^{22}O^4 = C^{10}H^{11}O,C^{12}H^{11}O^3$.

C^{22}	1650,00		70,96
H^{22}	275,00		11,82
O^4	400,00		17,22
	2325,00		100,00

Cet éther est liquide, soluble dans l'alcool, dans l'éther, et insoluble dans l'eau. Il bout à 211°.

Pour l'obtenir, il suffit de distiller 3 parties de sulfamylate de potasse avec 1 partie de cyanure de potassium, de recueillir seulement les produits qui passent à la distillation entre 130° et 150°, et de les neutraliser par le carbonate de potasse. Le caproate d'amylène se sépare alors à l'état huileux. Après l'avoir desséché sur du chlorure de calcium, on le rectifie jusqu'à ce que son point d'ébullition soit devenu constant.

(MM. BRAZIER et GOSSLETH.)

ACIDE CAPRIQUE. $C^{20}H^{19}O^3,HO$.

C^{20}	1500,00		69,76
H^{19}	237,50		11,04
O^3	300,00		13,95
HO	112,50		5,25
	2150,00		100,00

L'acide caprique, découvert par M. Chevreul dans les produits de la saponification du beurre, se rencontre aussi parmi les acides qui proviennent de l'oxydation de l'acide oléique par l'acide azotique (REDTENBACHER). L'eau, distillée sur du fromage de Limbourg, contient une petite quan-

tité d'acide caprique mêlé d'acides caproïque, caprylique et valérianique. L'essence de rue, traitée par l'acide azotique, se transforme en acide caprique. (GERHARDT.)

Cet acide diffère de l'acide caproïque en ce qu'il est solide jusqu'à 118°. Il cristallise en aiguilles incolores, d'une légère odeur de bouc, d'une saveur acide et brûlante. Il est presque insoluble dans l'eau et soluble en toutes proportions dans l'alcool. Son point d'ébullition est plus élevé que celui des autres acides volatils du beurre. On ne peut distiller l'acide caprique sans qu'il subisse une décomposition partielle.

Lorsque, dans la préparation de l'acide caproïque, le caproate et le butyrate de baryte ont été enlevés par dissolution, il reste du caprylate et du caprate de la même base, dont il est facile d'opérer la séparation. On reprend ces deux sels par l'eau bouillante ; la liqueur filtrée dépose en se refroidissant des lamelles brillantes de caprate de baryte. Les eaux mères de ces cristaux retiennent le caprylate. En décomposant alors le caprate de baryte par l'acide sulfurique, on obtient l'acide caprique.

(M. LERCH.)

CAPRATES.

Les caprates ont pour formule générale : $MO,C^{20}H^{19}O^3$.

Les sels à base d'alcali, formés par l'acide caprique, paraissent fort solubles dans l'eau. Les autres caprates sont insolubles ou peu solubles.

Parmi les divers caprates, le sel de baryte seul présente de l'intérêt. Il cristallise en aiguilles prismatiques, qui sont assez solubles dans l'eau et l'alcool bouillants, et peu solubles à froid dans les mêmes dissolvants : le caprate de baryte exige 200 parties d'eau froide pour se dissoudre. Cette dissolution se décompose spontanément à la longue, laisse déposer du carbonate de baryte coloré en jaune par une matière organique, et répand une odeur de fromage de Roquefort qui se dissipe par l'ébullition du liquide.

Le caprate de strontiane est aussi peu soluble que le sel de baryte.

ÉTHER CAPRIQUE. $C^{24}H^{24}O^4 = C^4H^5O,C^{20}H^{19}O^3$.

C^{24}	1800,00		72,00
H^{24}	300,00		12,00
O^4	400,00		16,00
	2500,00		100,00

L'éther caprique est liquide, huileux, d'une densité égale à 0,862, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther.

L'ammoniaque le transforme en *capramide* $C^{20}H^{21}AzO^2$.

Pour obtenir l'éther caprique, on fait passer jusqu'à saturation un courant de gaz acide chlorhydrique à travers une dissolution d'acide caprique dans l'alcool absolu, puis on ajoute de l'eau dans la liqueur. L'éther caprique se sépare alors sous la forme de gouttelettes huileuses.

ACIDE CAPRYLIQUE ANHYDRE. $C^{16}H^{15}O^{3}$.

C^{16}	1200,00		71,11
H^{15}	187,50		11,11
O^{3}	300,00		17,78
	1687,50		100,00

Cet acide est oléagineux, limpide, d'une odeur désagréable. Il se solidifie lorsqu'on le place dans un mélange de glace et de sel, et ne reprend sa fluidité qu'à quelques degrés au-dessous de 0°.

L'acide caprylique anhydre se décompose en partie par la distillation. Il est combustible et brûle avec une flamme éclairante. L'eau bouillante ne paraît pas l'altérer, et cependant il s'hydrate au contact de l'air humide. L'aniline le convertit en une substance cristallisable encore peu connue. (M. Chiozza.)

Pour obtenir l'acide caprylique anhydre, il faut faire réagir de l'oxychlorure de phosphore sur le caprylate de baryte bien sec, traiter la matière pâteuse qui s'est formée par de l'éther pur, agiter l'extrait éthéré avec une dissolution de potasse, le dessécher sur du chlorure de calcium, et l'évaporer ensuite au bain-marie; il laisse l'acide caprylique anhydre pour résidu. (M. Chiozza.)

ACIDE CAPRYLIQUE HYDRATÉ. $C^{16}H^{15}O^{3},HO$.

C^{16}	1200,00		66,66
H^{15}	187,50		10,41
O^{3}	300,00		16,66
HO	112,50		6,27
	1800,00		100,00

L'acide caprylique hydraté est solide au-dessous de 12°; il entre en fusion vers 14° ou 15°, et bout à 236° en subissant une légère altération. Son odeur rappelle celle de l'acide sébacique : il exige 400 parties d'eau bouillante pour se dissoudre; il est très-soluble dans l'alcool et l'éther. On le prépare en décomposant le caprylate de baryte par l'acide sulfurique étendu.

L'acide caprylique hydraté se rencontre parmi les acides provenant de la saponification de l'huile de coco, et parmi ceux qui résultent de la distillation ou de l'oxydation de l'acide oléique.

CAPRYLATES.

Les caprylates ont pour formule générale : $MO,C^{16}H^{15}O^{3}$.

L'eau dissout en grande quantité les caprylates à base d'alcali; les autres sels formés par l'acide caprylique sont insolubles ou peu solubles.

Les caprylates, traités par les acides minéraux, donnent de l'acide caprylique hydraté.

Les *caprylates de potasse* et *de soude* n'ont pas encore été obtenus à l'état cristallin.

Caprylate de baryte. $BaO,C^{16}H^{15}O^3$. — Ce sel se présente sous la forme de paillettes ou de grains incolores disposés en mamelons. Il est insoluble dans l'alcool, dans l'éther, et soluble dans 2 parties d'eau bouillante. On l'extrait des eaux mères qui, dans la préparation de l'acide caprique, ont donné le caprate de baryte. Dans ce but, on réduit par évaporation ces eaux mères au quart de leur volume primitif, ce qui détermine la formation d'un nouveau dépôt de caprate. On décante la liqueur claire et on l'abandonne à l'évaporation spontanée. Le caprylate de baryte cristallise lentement. On purifie ce sel par de nouvelles cristallisations.

Les *caprylates de plomb* et *d'argent* sont des précipités blancs, peu solubles dans l'eau.

CAPRYLONE. $C^{30}H^{30}O^2$.

C^{30}	2250,00		79,64
H^{30}	375,00		13,27
O^2	200,00		7,09
	2825,00		100,00

Cette substance est fusible à 40°, volatile sans décomposition à 178°, moins dense que l'eau, insoluble dans ce liquide, soluble dans l'éther, très-soluble dans l'alcool et l'esprit de bois bouillants. On l'obtient en distillant le caprylate de chaux avec un excès de base.

(M. Guckelberger.)

ÉTHERS CAPRYLIQUES.

L'*éther caprylique* $C^4H^5O,C^{16}H^{15}O^3$ et le *caprylate de méthylène* C^2H^3O, $C^{16}H^{16}O^3$ peuvent être préparés en chauffant un mélange d'acide sulfurique et d'acide caprylique avec l'alcool ou l'esprit de bois.

Ces deux éthers sont liquides et d'une odeur aromatique agréable.

ACIDE VACCINIQUE. $C^{20}H^{19}O^5,HO$.

C^{20}	1500,00		63,82
H^{19}	237,50		10,10
O^5	500,00		21,27
HO	112,50		4,81
	2350,00		100,00

Cet acide est peu connu. On le rencontre parfois dans les produits de la saponification du beurre. Le vaccinate de baryte cristallise en prismes hydratés, d'une odeur de beurre rance : sa dissolution, évaporée lentement au contact de l'air, se détruit et laisse déposer un mélange de

caproate et de butyrate de baryte. Cette altération, qui constitue la propriété la plus caractéristique de l'acide vaccinique, provient de son oxydation à l'air, comme l'indique la formule suivante :

$$\underbrace{C^{20}H^{20}O^{6}}_{\text{Acide vaccinique.}} + O^{2} = \underbrace{C^{12}H^{12}O^{4}}_{\text{Acide caproïque.}} + \underbrace{C^{8}H^{8}O^{4}}_{\text{Acide butyrique.}}.$$

CIRES.

Parmi les cires, les unes appartiennent à la nature végétale, et se trouvent sur les feuilles, les fleurs, les fruits, les tiges d'un grand nombre de plantes; les autres dépendent de l'organisation animale, et suintent à travers les parois de l'abdomen de quelques insectes de la famille des hyménoptères.

On avait cru pendant longtemps que les abeilles prenaient la cire toute formée sur les végétaux et s'en servaient pour construire leurs cellules; Huber, le premier, émit l'opinion que les abeilles pouvaient transformer le sucre de leurs aliments en cire. Cette opinion, admise par Grundlach, a été vérifiée dans ces derniers temps par MM. Milne Edwards et Dumas: en séquestrant des abeilles et leur donnant du miel pour nourriture, ces savants ont pu démontrer que la quantité de cire produite par ces insectes est beaucoup plus grande que celle que contenaient leurs aliments, ou que les abeilles pouvaient contenir elles-mêmes, lorsqu'on les avait introduites dans la ruche.

Les recherches de sir George Staunton et de Stanislas Julien ont démontré que la cire de Chine est une sécrétion animale produite par un insecte autre que l'abeille commune.

Les cires ont été peu étudiées jusqu'ici, et nous ne possédons de données complètes que sur la cire des abeilles et sur la cire de Chine.

CIRE DES ABEILLES.

La cire qu'on trouve dans le commerce se présente sous deux aspects différents.

Lorsqu'on prend les cellules des abeilles, et qu'on les fait fondre sans leur faire subir aucune espèce de purification, on obtient une cire de couleur jaune, dont le point de fusion est à 62° ou 63°.

Cette cire, exposée à l'air et à la lumière, perd sa couleur; elle constitue alors la cire blanche dont le point de fusion est entre 64° ou 65°. M. Lewy a analysé comparativement la cire blanchie sur le pré et la cire jaune : il a trouvé dans cette dernière plus de carbone et moins d'oxygène.

Tout le monde sait que la cire est surtout employée à la confection

des bougies; qu'elle est ordinairement jaune, et que, pour la blanchir, on l'expose, en lames minces, à l'influence de l'air et de la lumière.

On a essayé de blanchir la cire en la soumettant à l'action du chlore; la cire se décolore, il est vrai, mais elle retient toujours du chlore, qui, pendant la combustion de la bougie, présente l'inconvénient de produire de l'acide chlorhydrique.

C'est en examinant l'action du chlore sur la cire que Gay-Lussac a constaté le premier phénomène de substitution : il a reconnu en effet que la cire, en abandonnant au chlore 1 équivalent d'hydrogène qui se dégage à l'état d'acide chlorhydrique, conservait, à la place de cet équivalent d'hydrogène, 1 équivalent de chlore.

La composition de la cire paraît plus compliquée qu'on ne le croyait il y a encore quelques années. On y admettait alors deux substances : l'une, très-soluble dans l'alcool, était la *cérine;* l'autre, beaucoup moins soluble dans ce liquide, était la *myricine*. (MM. Boudet et Boissenot.)

Indépendamment de ces deux matières, M. Lewy admet l'existence d'un troisième corps qu'il nomme *céroléine*.

Ce chimiste considère la cérine comme une substance neutre qui, traitée par la potasse, donne un acide qu'il nomme *acide cérinique*.

M. Brodie pense que la cérine n'est pas neutre, mais qu'elle constitue un véritable acide qu'il nomme *acide cérotique*.

ACIDE CÉROTIQUE. $C^{54}H^{54}O^4 = C^{54}H^{53}O^3,HO$.

L'acide cérotique est solide; il fond à 78°, et prend, par le refroidissement, une apparence cristalline très-prononcée. Lorsqu'il est pur, il se volatilise sans décomposition; mais lorsqu'on le soumet à l'action de la chaleur, à l'état impur ou à l'état de mélange avec les autres éléments de la cire, on ne le retrouve plus dans le produit de la distillation.

On obtient l'acide cérotique en traitant à plusieurs reprises la cire par l'alcool bouillant, jusqu'à ce que le point de fusion du dépôt obtenu par le refroidissement soit à 70°. L'acide ainsi préparé n'est pas encore pur; on le dissout dans une grande quantité d'alcool bouillant, et l'on précipite la dissolution par l'acétate de plomb. Le dépôt, épuisé à chaud par l'alcool et par l'éther, est décomposé par l'acide acétique concentré. On le fait cristalliser dans l'alcool, et il constitue alors l'acide cérotique pur.

Du reste, en faisant cristalliser à plusieurs reprises la cire dans l'alcool, on finit par obtenir l'acide cérotique sensiblement pur, dont le point de fusion est à 78°, comme celui de l'acide obtenu par le procédé qui vient d'être indiqué.

La cire contient les 22 centièmes de son poids d'acide cérotique.

ACIDE CHLOROCÉROTIQUE. $C^{54}H^{42}Cl^{12}O^4 = C^{54}H^{41}Cl^{12}O^3,HO$.

L'acide cérotique perd, par l'action du chlore, 12 équivalents d'hydrogène qui sont remplacés par 12 équivalents de chlore.

L'acide chlorocérotique ainsi obtenu se présente sous la forme d'une matière jaune, visqueuse et transparente.

M. Brodie a pu vérifier la formule de cet acide par l'analyse de l'éther chlorocérotique.

ÉTHER CÉROTIQUE. $C^{4}H^{5}O,C^{54}H^{53}O^{3}$.

Lorsqu'on fait passer un courant d'acide chlorhydrique dans une dissolution alcoolique d'acide cérotique, ce dernier s'éthérifie.

L'éther ainsi formé est solide, et fond entre 50° et 60°.

CÉROLÉINE.

Cette substance, découverte par M. Lewy dans la cire, s'obtient par l'évaporation de l'alcool, lorsque l'acide cérotique s'est déposé : elle est molle, très-soluble dans l'alcool et l'éther à froid; elle fond à 28°,5. Elle est acide; la cire en contient 4 à 5 pour 100.

La cire est donc formée de trois substances, qui sont : l'acide cérotique (cérine), la myricine, la céroléine.

D'après M. Brodie, les cires d'Europe contiennent constamment de l'acide cérotique, mais ce chimiste n'a pas retrouvé cet acide dans un échantillon de cire d'abeilles provenant de l'île de Ceylan.

MM. Boudet et Boissenot avaient reconnu l'acide margarique parmi les produits de la distillation sèche de la cire.

M. Ettling et plus tard Gerhardt ont confirmé la présence de cet acide, et trouvé que l'hydrogène carboné solide qui l'accompagne, est la paraffine. Gerhardt, examinant ensuite les produits liquides de la distillation de la cire, a reconnu que les hydrogènes carbonés huileux qui s'y trouvent, sont isomériques avec le gaz oléfiant.

M. Poleck a signalé, parmi les produits liquides de la distillation de la cire, la présence de l'acide acétique et de l'acide métacétique, et, parmi les produits solides, un acide qui serait identique avec l'acide palmitique.

En faisant bouillir la cire avec l'acide azotique, M. Gerhardt a obtenu de l'acide œnanthylique, de l'acide pimélique, de l'acide adipique, de l'acide lipique et de l'acide succinique. M. Ronalds avait déjà constaté la formation de ce dernier acide dans la même réaction.

CIRE DE CHINE. $C^{108}H^{108}O^{4}$.

Cette substance est, comme la cire des abeilles, un produit de sécrétion d'un insecte de la famille des hyménoptères. Elle se confond, par sa blancheur et son aspect, avec le blanc de baleine. Elle fond à 83°; elle est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther bouillant, mais elle se dissout dans l'huile de naphte bouillante et cristallise par le refroidissement.

Cette cire peut être considérée comme un *cérotate d'oxyde de cérotyle*, ayant pour formule $C^{108}H^{108}O^4 = C^{54}H^{55}O, C^{54}H^{53}O^3$.

Traitée par l'hydrate de potasse fondu, elle se décompose en acide cérotique et en cérotine $C^{54}H^{56}O^2$.

$$C^{108}H^{108}O^4 + KO,HO = KO,C^{54}H^{53}O^3 + C^{54}H^{56}O^2.$$

(M. Brodie.)

CIRE DES ANDAQUIES.

La cire des Andaquies vient d'Amérique, et est sécrétée par un petit insecte qui, dans le pays, porte le nom d'*Avesa*, et appartient au même genre que les abeilles. On purifie cette cire en la traitant par l'eau chaude : elle fond à 77°; sa densité à 0° est de 0,917. Elle contient trois substances différentes :

La céroxyline, environ.	50 pour 100.
La cérosie.	45
Une matière huileuse.	5

(M. Lewy.)

CÉROSIE. $C^{48}H^{48}O^2$.

La cérosie, ou cire de la canne à sucre, a été étudiée successivement par M. Avequin, M. Dumas, et, dans ces derniers temps, par M. Lewy.

Elle s'obtient en raclant l'écorce de la canne à sucre, surtout de la variété violette, et se présente alors sous forme de poussière blanche. Pour l'obtenir pure, il faut ensuite la faire cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool.

La cérosie se combine avec l'acide sulfurique pour donner un acide sulfocérosique. Par l'action de la chaux potassée, elle fixe un équivalent d'oxygène et se change en *acide cérosique* $C^{48}H^{48}O^3$.

ACIDE CÉROSIQUE. $C^{48}H^{48}O^3$.

Cet acide est blanc, cristallin, fusible à 93°, peu soluble dans l'alcool et l'éther bouillants.

On l'obtient en chauffant à 250° la cérosie avec de la chaux potassée. Pour le purifier, on le saponifie par la baryte; on reprend le savon par l'alcool, et on le traite par l'acide chlorhydrique. L'acide, ainsi mis à nu, est dissous dans l'huile de naphte et se dépose à l'état cristallin par le refroidissement.

CIRE DE PALMIER. — CÉROXYLINE.

La céroxyline, ou cire de palmier, est produite par le *Ceroxylon andicola*.

Cette substance, à l'état naturel, est d'un blanc grisâtre; on la purifie

par plusieurs traitements à l'alcool. Privée de résine, cette cire est d'un blanc jaunâtre. Elle est presque insoluble dans l'alcool et fond à 72°.

Elle a été analysée par MM. Boussingault et Lewy, qui lui ont trouvé la composition suivante :

Carbone	80,48
Hydrogène	13,29
Oxygène	6,23
	100,00

CIRE DE MYRICA.

La cire de myrica est jaune verdâtre, fusible à 47°,5; elle s'obtient en faisant bouillir dans l'eau les baies de plusieurs espèces de myrica : les baies du *Myrica cerifera* en contiennent jusqu'à 25 pour 100.

(M. Boussingault.)

Cette cire contient :

Carbone	74,23
Hydrogène	12,07
Oxygène	13,70
	100,00

(M. Lewy.)

Il résulte des expériences de M. Chevreul que la cire de myrica donne, par la saponification, des acides margarique, stéarique, oléique et de la glycérine.

CIRE DE CARNAUBA.

Cette cire fond à 83°,5; elle est soluble dans l'alcool et l'éther.

Elle est produite par un palmier du nord du Brésil.

La cire de carnauba est formée de :

Carbone	80,36
Hydrogène	13,07
Oxygène	6,57
	100,00

(M. Lewy.)

CIRE D'OCUBA.

La cire d'ocuba est d'une couleur blanc jaunâtre, soluble dans l'alcool bouillant, fusible à 36°,5. Elle est contenue dans le noyau des fruits de plusieurs *Myristica*, et, entre autres, du *Myristica ocuba*.

Cette cire présente la composition suivante :

Carbone	73,90
Hydrogène	11,40
Oxygène	14,70
	100,00

(M. Lewy.)

CIRE DE BICUHIBA.

Cette cire paraît provenir du *Myristica bicuhiba*.

Elle est d'un blanc jaunâtre, soluble dans l'alcool bouillant et fusible à 35°.

Cette cire est formée de :

Carbone	74,38
Hydrogène.....	11,12
Oxygène	14,50
	100,00

(M. Lewy.)

SUBÉRINE.

M. Chevreul a retiré du liége une matière cireuse qu'il a nommée *subérine*.

On l'obtient en épuisant le liége par l'alcool concentré ou l'éther, qui l'abandonnent à l'état cristallin.

La subérine fond à 100°, et le liquide ainsi obtenu est plus dense que l'eau.

L'acide azotique produit à chaud, avec la subérine, d'abondantes vapeurs rutilantes et un dépôt cristallin d'acide subérique.

MATIÈRES GRASSES CONTENUES DANS LE CERVEAU.

Plusieurs chimistes ont examiné successivement les substances grasses qu'on peut extraire du cerveau; nous citerons principalement Fourcroy, John, Gmelin, Kuhn, Vauquelin, Couerbe. C'est Vauquelin qui démontra le premier que le cerveau contenait une substance grasse phosphorée. Couerbe retira du cerveau des quantités considérables de cholestérine.

On avait admis pendant longtemps que la matière grasse du cerveau présentait une composition très-complexe, et qu'on pouvait en extraire quatre principes immédiats neutres qui avaient été nommés *stéaroconote*, *céphalote*, *éléencéphole* et *cérébrote*.

De nouvelles recherches, entreprises dans ces dernières années sur la composition chimique de la graisse cérébrale, ont démontré que cette substance présente une composition beaucoup plus simple qu'on ne l'avait pensé jusqu'alors, et qu'elle contient les principes immédiats suivants :

1° Un acide gras solide et phosphoré, qui a été nommé *acide cérébrique;*

2° De la cholestérine;

3° Un acide gras, liquide et phosphoré, que l'on a nommé *acide oléophosphorique;*

4° Des traces d'oléine, de margarine et d'acides gras. (M. Fremy.)

Ces principes immédiats ne se trouvent pas toujours dans le cerveau à l'état isolé : c'est ainsi, par exemple, que l'acide cérébrique est souvent combiné avec la soude ou avec le phosphate de chaux. L'acide oléophosphorique se trouve ordinairement à l'état de sel de soude.

En négligeant les substances grasses qui existent dans les autres matières animales, on voit que le cerveau est caractérisé par la présence de la cholestérine et de deux acides gras particuliers.

Pour analyser un cerveau, on commence par le couper en petits fragments; on le traite ensuite à plusieurs reprises par l'alcool bouillant, puis on le laisse pendant quelques jours en contact avec ce liquide.

Cette opération a pour objet d'enlever au cerveau la grande quantité d'eau qu'il contient, et qui empêcherait l'éther d'agir sur lui. Si ce premier traitement a été bien fait, la partie albumineuse du cerveau doit être coagulée; elle a perdu son élasticité et peut se laisser comprimer facilement : on la soumet alors à l'action de la presse; on la divise rapidement dans un mortier, et on la traite par l'éther. Après avoir soumis le cerveau à l'action de l'alcool, on ne doit pas le laisser exposé à l'air; car alors l'alcool, qu'il retient toujours, s'affaiblit, et la masse, devenue aqueuse, ne se laisse plus épuiser par l'éther.

Le traitement éthéré doit être fait d'abord à froid et ensuite à chaud; les liqueurs qui en proviennent, soumises à la distillation, laissent un résidu visqueux, nommé produit éthéré.

L'alcool laisse déposer, en se refroidissant, une substance blanche contenant du phosphore, qui a été découverte par Vauquelin; du reste, ce liquide ne retient en dissolution que des matières grasses, et présente ordinairement une réaction très-sensiblement acide qui est due à de l'acide phosphorique.

Un cerveau humain, analysé par cette méthode, a présenté la composition immédiate suivante :

Eau		88
Albumine		7
Matières grasses.	Cérébrate de soude	5
	Oléophosphate de soude	
	Oléate de soude	
	Margarate de soude	
	Margarine	
	Oléine	
	Cholestérine	
		100

ACIDE CÉRÉBRIQUE.

Cet acide présente la composition suivante :

Carbone	66,7
Hydrogène	10,6
Azote	2,3
Phosphore	0,9
Oxygène	19,5
	100,0

PROPRIÉTÉS. — L'acide cérébrique est blanc : il offre l'aspect de petits grains cristallins; il est entièrement soluble dans l'alcool bouillant, presque insoluble dans l'éther froid, plus soluble dans l'éther bouillant. Il a la propriété remarquable de se gonfler comme l'amidon dans l'eau bouillante; mais il paraît insoluble dans ce liquide. Il entre en fusion à une température élevée, qui se rapproche beaucoup de celle à laquelle il se décompose.

Il brûle en répandant une odeur tout à fait caractéristique, et laisse un résidu charbonneux et acide qui est difficile à détruire par la calcination. L'acide sulfurique le noircit; l'acide azotique ne le décompose que très-lentement.

L'acide cérébrique se combine avec toutes les bases en produisant des composés incristallisables.

PRÉPARATION. — Pour obtenir l'acide cérébrique, il faut reprendre la masse provenant de l'évaporation de l'éther par une nouvelle quantité d'éther; on précipite ainsi une substance blanche qu'on isole par la décantation, et qui, exposée à l'air, ne tarde pas à se transformer en une masse cireuse et grasse.

Ce précipité contient de l'acide cérébrique qui, souvent, est combiné avec du phosphate de chaux ou avec de la soude, de l'acide oléophosphorique uni à la chaux ou à la soude, et de l'albumine.

On traite ce précipité par de l'alcool bouillant qu'on a rendu légèrement acide au moyen de l'acide sulfurique. Il reste alors en suspension des sulfates de chaux et de soude, mélangés à de l'albumine qu'on sépare à l'aide de la filtration; les acides cérébrique et oléophosphorique sont en dissolution et se déposent par le refroidissement. On lave l'acide cérébrique avec de l'éther froid qui ne le dissout pas, et qui enlève l'acide oléophosphorique. On doit enfin faire dissoudre l'acide cérébrique dans de l'éther bouillant et le faire cristalliser plusieurs fois.

ACIDE OLÉOPHOSPHORIQUE.

PROPRIÉTÉS. — L'acide oléophosphorique est ordinairement coloré en jaune, comme l'oléine; il est insoluble dans l'eau et se gonfle un peu quand on le met dans l'eau bouillante. Il présente une consistance visqueuse.

Il est insoluble dans l'alcool froid, mais se dissout facilement dans l'alcool bouillant. Il est soluble dans l'éther.

Mis en contact avec la potasse, la soude et l'ammoniaque, il donne immédiatement des combinaisons savonneuses qui reproduisent toutes les propriétés de la masse qu'on retire du cerveau par le traitement éthéré.

Il forme, avec les autres bases, des combinaisons insolubles dans l'eau.

L'acide oléophosphorique, brûlé à l'air, laisse un charbon fortement acide dans lequel on peut reconnaître la présence de l'acide phosphorique.

Quand on fait bouillir pendant longtemps l'acide phosphorique dans l'eau ou dans l'alcool, il perd peu à peu sa viscosité et se transforme en une huile fluide, qui doit être considérée comme de l'oléine tout à fait pure. La liqueur présente une réaction fortement acide qui est due à l'acide phosphorique.

Cette décomposition, qui est longue et toujours incomplète quand on fait bouillir l'acide oléophosphorique dans de l'eau ou dans de l'alcool purs, devient très-rapide quand on rend la liqueur légèrement acide. Elle se détermine aussi à la température ordinaire, mais alors elle se fait lentement. L'air n'intervient pas dans cette décomposition.

Différents corps azotés, agissant comme des ferments, peuvent opérer également la décomposition de l'acide oléophosphorique. Sous ce rapport, l'acide oléophosphorique présente une grande analogie avec les acides que nous avons désignés précédemment sous le nom d'acides sulfogras, qui résultent de la combinaison de l'acide sulfurique avec les corps gras.

L'acide oléophosphorique se laisse attaquer facilement par l'acide azotique fumant; il donne naissance à de l'acide phosphorique qui reste en dissolution, et à un acide gras qui surnage sur la liqueur.

En déterminant, par ce procédé, la quantité de phosphore contenue dans l'acide oléophosphorique, on a trouvé dans plusieurs analyses des quantités qui varient de 1, 9 à 2 pour 100.

Les alcalis en excès transforment l'acide oléophosphorique en phosphates, en oléates et en glycérine.

Préparation. — Le produit éthéré obtenu dans l'analyse du cerveau, repris par l'éther, cède à ce dissolvant une substance visqueuse qui contient l'acide oléophosphorique à l'état de sel de soude. Pour obtenir l'acide oléophosphorique, on doit décomposer le sel de soude par un acide, et reprendre la masse par l'alcool bouillant, qui dissout et laisse précipiter, par le refroidissement, de l'acide oléophosphorique. Cet acide est toujours mélangé à de l'oléine qu'on enlève avec de l'alcool anhydre ou de la cholestérine, dont on se débarrasse par l'alcool et l'éther, qui dissout plus facilement la cholestérine que l'acide oléophosphorique.

(M. Fremy.)

SAVONS.

Les savons sont de véritables sels formés par la combinaison des acides gras avec les oxydes métalliques; ceux dont on fait le plus fréquent usage dans le commerce ont pour bases la soude ou la potasse, et pour acides les acides margarique, oléique, stéarique et palmitique. La grande ressemblance que présentent entre eux les divers acides gras, se poursuit dans leurs combinaisons avec les bases, c'est-à-dire dans les divers savons. La consistance des savons est d'autant plus grande que le point de fusion de la matière grasse avec laquelle ils ont été préparés est plus élevé. La soude forme des savons beaucoup plus durs, toutes choses égales d'ailleurs, que la potasse. Cette différence est même tellement tranchée, qu'elle peut servir à caractériser ces deux alcalis.

Les savons à base de potasse, de soude et d'ammoniaque sont seuls solubles dans l'eau; tous les autres sont insolubles dans ce liquide et peuvent être obtenus par double échange, comme les autres sels que l'eau ne dissout pas. C'est ainsi que si l'on verse de l'oléomargarate de potasse ou de soude dans l'azotate de chaux ou de cuivre, on obtient un précipité qui consiste en oléomargarate de chaux ou de cuivre.

Les savons à base alcaline sont solubles dans l'alcool et l'éther; les savons métalliques proprement dits, à l'exception des savons de cuivre, de protoxyde de fer et de manganèse, sont insolubles dans ces liquides. Les huiles grasses et l'essence de térébenthine peuvent aussi dissoudre ces derniers savons.

Les acides décomposent les savons en s'unissant à leurs bases et en éliminant les acides gras qui viennent nager à la surface des dissolutions aqueuses dans lesquelles ils sont insolubles.

Les savons solubles se préparent, soit en unissant directement les acides gras à la potasse et à la soude, soit en traitant les huiles, les graisses et les suifs par des dissolutions alcalines bouillantes. Cette opération, qui constitue la *saponification*, exige beaucoup de temps et de patience pour être amenée à son terme. Dans les laboratoires, on prépare le savon de soude ou de potasse en faisant bouillir dans une capsule de porcelaine un mélange de 100 parties de corps gras neutre (huile d'olive, suif, axonge, etc.) avec 20 à 25 parties de potasse ou de soude caustique et 200 à 250 parties d'eau. Le mélange doit être sans cesse agité avec une baguette de verre : l'eau, à mesure qu'elle s'évapore, est remplacée par de l'eau distillée bouillante. On reconnaît que la saponification est terminée quand une petite quantité de matière, essayée avec de l'eau pure, s'y dissout entièrement, sans laisser apparaître aucune trace de matière grasse. On juge encore que le savon est bien préparé quand les acides chlorhydrique ou sulfurique en séparent un acide gras entièrement soluble dans l'alcool.

Nous avons dit que les savons insolubles peuvent être obtenus par

double décomposition; mais ceux à base de protoxyde de plomb, de chaux, de baryte et de strontiane, peuvent aussi être préparés de la même manière que les savons alcalins, c'est-à-dire en faisant bouillir directement ces oxydes avec l'eau et les corps gras neutres. Il se forme ainsi des savons insolubles, et l'eau retient la glycérine.

L'emplâtre simple de plomb se prépare toujours dans les pharmacies en soumettant à l'ébullition un mélange d'huile, de litharge et d'eau.

Lorsqu'après avoir introduit dans une marmite de Papin un savon calcaire neutre avec son poids d'eau et 40 pour 100 d'huile d'olive, on chauffe ce vase, entre 155° et 165°, pendant trois heures, l'huile d'olive se dédouble en glycérine, qui se dissout, et en acide gras, qui s'unit au savon neutre en formant un savon calcaire acide.

La même expérience, répétée avec le savon ordinaire, donne un résultat semblable. On peut donc dire que les savons sont aptes, comme les alcalis, à saponifier les corps gras neutres, c'est-à-dire à déterminer leur dédoublement en glycérine et en acide gras.

Cette saponification par la chaux peut être obtenue à l'aide d'une quantité de base égale à la vingt-quatrième partie de la matière grasse à saponifier.

Les observations de M. Chevreul, relativement à l'action de l'eau sur les corps gras, permettent d'interpréter simplement ce phénomène. On comprend en effet que l'eau, à une température de 150° à 160°, puisse décomposer un savon neutre en un savon acide et en un savon très-basique, et que celui-ci agisse à son tour sur une nouvelle quantité de matière grasse, comme le ferait un alcali à l'état de liberté.

La décomposition si facile des corps gras neutres sous l'influence de l'eau fait pressentir de nouveaux dédoublements de cette classe de substances si nombreuses et si importantes; on doit s'attendre à voir la science et l'industrie multiplier et varier les phénomènes de la saponification. (M. Pelouze.)

On distingue, dans le commerce, les savons en *savons mous* et en *savons durs*; les savons mous sont toujours à base de potasse, et se font avec des huiles de chènevis, de lin, de colza, etc.

Les savons durs sont à base de soude; on les fabrique avec de l'huile d'olive, du suif, des graisses, etc., c'est-à-dire avec des corps gras qui contiennent une grande quantité de matière solide.

Les savons peuvent être coagulés par un grand nombre de sels alcalins; nous citerons principalement les carbonates de potasse et de soude, le chlorure de sodium, le sulfate de soude, le chlorhydrate d'ammoniaque, etc.

Cette propriété est mise à profit dans la fabrication des savons. Lorsqu'on juge à certains caractères physiques que la matière grasse est complétement saponifiée, pour la débarrasser de l'excès d'alcali avec lequel elle est toujours empâtée, on jette dans la cuve du sel marin qui détermine la séparation du savon et de l'eau alcaline.

On interpose souvent dans le savon, au moment où il va se solidifier, un savon d'alumine ferrugineux, coloré en vert, qui forme ce qu'on appelle la *madrure* ou la *marbrure de savon*.

La présence d'une marbrure dans un savon a l'avantage d'indiquer à peu près à coup sûr la proportion d'eau qu'il retient, car cette opération n'est praticable que lorsque le savon ne contient pas plus de 30 pour 100 d'eau.

Dans la préparation des savons noirs et de quelques savons de toilette, on fait réagir l'alcali sur le corps gras; mais on n'enlève pas, comme dans le cas précédent, l'excès d'alcali en ajoutant du sel marin; aussi les savons ainsi fabriqués contiennent-ils toujours un grand excès d'alcali. La proportion de l'eau y est aussi très-variable.

Les savons mous ont une réaction beaucoup plus alcaline que les savons durs; ils se dissolvent dans l'eau avec plus de rapidité, ce qui est un avantage dans quelques cas; ils contiennent, indépendamment de l'oléate et du margarate de potasse, un excès d'alcali, des chlorures, des sulfates et la glycérine mise en liberté pendant la saponification. On les emploie surtout dans le nord de la France, en Belgique et en Hollande; ils servent non-seulement au savonnage, mais encore au foulage et au dégraissage des étoffes de laine, et communiquent, en général, au linge une odeur désagréable. Lorsqu'un savon mou a été préparé avec de l'huile de chènevis, il a naturellement une couleur verdâtre; le plus souvent le savon est jaune, et pour lui communiquer une couleur verte, qui est demandée dans le commerce, on ajoute à la masse une très-petite quantité d'indigo.

Les savons de toilette doivent leur odeur à des huiles essentielles dont on met une petite quantité dans la pâte au moment de la coulée. Quelquefois l'odeur de ces savons provient directement de l'arome contenu naturellement dans les huiles employées à la confection de ces savons. Tels sont surtout les savons faits avec les huiles de palme et d'olive. Le suif, le beurre et l'huile de poisson communiquent, au contraire, une odeur désagréable et caractéristique aux savons faits avec ces corps gras, et cette propriété s'explique par la présence de l'hircine, de la butyrine et de la phocénine dans ces matières grasses.

On trouve dans le commerce du savon transparent, incolore ou de diverses couleurs. Pour le préparer, on dissout ordinairement dans l'alcool le savon de suif bien desséché. La masse chaude et limpide est coulée dans des moules; elle ne devient bien transparente qu'après la dessiccation.

Le *savon de toilette mou* s'obtient en portant graduellement à l'ébullition un mélange formé de 15 kilogrammes d'axonge, et de 22^{k},500 d'une dissolution de potasse caustique marquant 17° au pèse-sels.

Le *savon nacré*, ou *crème d'amande*, s'obtient en laissant refroidir lentement un savon à base de potasse, et en le pilant fortement dans un mortier lorsqu'il est refroidi.

Certaines résines, et particulièrement la colophane, forment, avec les bases alcalines, des sels qui ont quelque analogie avec les savons; aussi introduit-on quelquefois, surtout en Angleterre, une assez grande quantité de résine dans la composition des savons de qualité commune.

De tous les savons, le plus estimé et le plus employé dans le commerce, est le *savon de Marseille*. Il se distingue particulièrement par sa *marbrure* des autres savons durs. Sa fabrication, que nous allons indiquer, diffère peu de celle des autres savons à base de soude.

Les éléments qui entrent dans la fabrication du savon de Marseille sont l'huile d'olive et la soude caustique.

L'huile la plus estimée est celle de Provence; les huiles d'Aix fournissent, sous le même poids, moins de savon, et celui-ci a une couleur légèrement citrine. Les huiles de Calabre, moins riches que les précédentes en margarine, donnent un savon plus mou. En général, on préfère les huiles fraîches aux huiles vieilles.

La soude factice employée à Marseille est de deux sortes; la *soude douce* ou sans mélange, et la *soude salée*, qui contient une forte proportion de sel marin.

La soude douce, réduite en gros grains, est mélangée avec 12 pour 100 de chaux éteinte, et chargée dans des bassins de maçonnerie de 2 mètres cubes, appelés *barquieux;* elle est soumise à plusieurs lavages, et donne la lessive ou *lessif,* qu'on nomme *barille.*

Ce lessif, à 12°, sert au premier *empâtage* des corps gras; il est suivi d'un second et d'un troisième *service* à 15° ou 20°, qui ont pour but de *serrer* l'empâtage. Cette opération dure ordinairement vingt-quatre heures; elle a pour but de déterminer une émulsion du corps gras et un commencement de combinaison avec l'alcali. L'empâtage se fait ordinairement à chaud, dans de grandes chaudières à parois inclinées, de briques et à fond de cuivre, pouvant contenir 12 000 à 13 000 kilogrammes de savon fabriqué. Pendant toute la durée de l'opération, on ne cesse d'agiter avec un *râble* le mélange d'huile et de lessive, dont la température est maintenue à l'ébullition. L'empâtage est d'autant plus prompt, que la soude contient moins de sel marin; aussi doit-il être fait, comme nous l'avons déjà dit, avec de la *soude douce.*

Après l'empâtage, on procède à l'opération du *relargage.* Elle a pour but principal la séparation de la grande quantité d'eau qui a dû être employée pour déterminer plus facilement l'empâtage. Cette séparation est effectuée au moyen de la soude salée, c'est-à-dire d'un alcali chargé de chlorure de sodium.

On fait avec cette sorte de soude une lessive marquant 20° à 25°, qu'un ouvrier projette peu à peu à la surface de la chaudière, et qu'un autre répand avec un râble dans toute la masse. L'addition du sel marin a pour effet immédiat de transformer la pâte qui était homogène et visqueuse, en une pâte granulée qui se sépare de l'excès d'eau : après deux ou

trois heures de repos, on opère le soutirage de toute la partie liquide. Ce soutirage ou *épinage* se pratique au moyen d'une ouverture placée au fond de la chaudière, et qui est ordinairement fermée par un tampon de bois.

La plupart des fabricants perdent cette lessive; d'autres la conservent pour le lessivage des matières : elle contient une assez grande quantité de sel qu'on peut utiliser, mais on n'y retrouve que fort peu d'alcali. Elle marque ordinairement 7° à 8°.

Après l'épinage, on fait encore deux services de lessive salée, et deux fois aussi on a le soin d'épiner le *recuit*, c'est-à-dire la lessive qui a donné au corps gras une partie de son alcali : cette lessive n'est pas perdue; on la fait repasser, après son refroidissement, sur les matières des barquieux, afin d'utiliser la soude et le sel marin qu'elle contient.

La levée de la cuite a lieu le troisième jour. Lorsque le battage de la pâte a été reconnu nécessaire, au moyen d'une pelle de bois appelée *rediable*, on ramène la pâte de bas en haut, pendant une, deux ou trois heures. Cette opération a pour effet de lier la pâte qu'on mouille souvent avec de petites quantités de lessive très-faible ne marquant que 8° à 10°, et quelquefois même avec de l'eau pure.

Un ouvrier habile juge, à l'aspect de la pâte, s'il doit la mouiller avec de l'eau pure ou avec de l'eau alcaline, et c'est là un point très-important de la fabrication du savon. En effet, si l'on *ouvrait* trop la pâte, c'est-à-dire si l'on y ajoutait trop d'eau, le savon n'aurait pas de *marbrure;* si, au contraire, on ne l'abreuvait pas assez et si on ne le battait pas suffisamment, le savon n'aurait pas assez de liant; il serait friable, il se briserait sous l'action du couteau, et ne donnerait pas au fabricant le poids sur lequel il a dû calculer le bénéfice de son opération.

La *marbrure* du savon de Marseille est due à un savon à base de fer interposé dans la pâte, et quelquefois à du sulfure de fer provenant de l'action des sulfures alcalins contenus dans la soude sur du fer qui existe toujours dans les substances employées à la fabrication du savon, ou qu'on y ajoute quelquefois sous la forme de sulfate de protoxyde.

Dans les meilleures conditions, c'est-à-dire en employant les meilleures huiles d'olive qui composent les premières qualités de savon, on obtient 175 parties de savon marbré pour 100 de corps gras.

Dans les compositions mélangées d'huile de graine, on produit 170 parties de savon.

Ces rendements ne s'obtiennent néanmoins qu'avec des huiles fraîches; car ils pourraient s'abaisser encore de 5 à 6 pour 100, si l'on employait des huiles provenant de graines échauffées par la fermentation, des huiles décolorées par des acides, ou des huiles qui auraient séjourné pendant longtemps en piles.

La consommation de soude factice est de 72 parties de soude pour 100 de corps gras.

Les frais d'exploitation et de fabrication sont calculés, à Marseille, à raison de 17 fr. 25 c. pour 100 kilogrammes de corps gras employés.

ANALYSE DES SAVONS.

On doit se proposer, dans ces analyses, de déterminer les proportions d'eau, d'alcali et d'acides gras que contiennent les savons.

La détermination de l'eau se fait toujours en desséchant le savon à une température de 100°, jusqu'à ce qu'il ne perde plus de son poids : on trouve que le savon marbré contient environ 30 pour 100 d'eau, et le savon blanc 45 pour 100; les savons mous en renferment jusqu'à 52 pour 100.

Lorsqu'on veut rechercher la proportion d'alcali contenue dans un savon, on brûle la matière grasse qu'il contient dans une cuiller de fer ou dans une capsule de platine. On transforme ainsi en carbonate de potasse ou de soude toute la potasse ou la soude, et l'on détermine la quantité réelle d'alcali par un essai alcalimétrique.

Pour reconnaître la quantité d'acide gras d'un savon, on le décompose par un acide soluble; les acides gras viennent nager à la surface du liquide; il est facile alors de les recueillir et de déterminer leur poids. Lorsqu'ils ne se rassemblent pas facilement, on les mélange avec un poids connu de cire qui détermine la solidification des acides gras; on obtient une sorte de gâteau qui se solidifie à la surface de la dissolution, et qu'il est facile de peser après l'avoir desséché avec du papier buvard.

Un bon savon de Marseille contient ordinairement 6 pour 100 de soude, 60 pour 100 d'huile, 34 pour 100 d'eau. Un savon vert ou mou de bonne qualité est formé de 10 pour 100 de potasse, de 44 pour 100 d'huile et de 46 pour 100 d'eau.

Les savons sont souvent fraudés avec des substances étrangères, telles que les résines, l'argile, dont on détermine les propriétés par les procédés d'analyse ordinaire.

FABRICATION DES BOUGIES STÉARIQUES.

La fabrication des bougies stéariques a été la conséquence des beaux travaux de M. Chevreul sur les corps gras, et particulièrement sur les acides stéarique et margarique. Cette industrie, devenue si importante, a pris naissance à Paris, d'où elle s'est peu à peu propagée dans les principales villes de France et de l'étranger. La bougie stéarique remplace aujourd'hui d'une manière à peu près absolue les bougies de cire et de blanc de baleine dont le prix est beaucoup plus élevé; on doit regarder cette nouvelle application de la chimie à l'industrie et à l'économie domestique comme une des plus utiles qui aient été faites depuis le commencement de ce siècle.

Jusqu'à présent, il a été impossible de retirer industriellement la stéa-

rine du suif et des autres matières grasses neutres, soit par la pression, soit à l'aide des dissolvants; mais lorsqu'on saponifie ces matières et qu'on décompose, par un acide, le savon ainsi produit, les acides margarique, stéarique et oléique qui résultent de cette décomposition, soumis à l'action de la presse, se séparent en deux parties, dont l'une est liquide, tandis que l'autre, formée d'acide stéarique et margarique, constitue une masse solide et blanche.

M. Chevreul avait constaté que les oxydes alcalins et alcalino-terreux déterminent la saponification des matières grasses; deux habiles fabricants, MM. de Milly et Motard, eurent les premiers l'idée d'appliquer la chaux à l'extraction industrielle des acides gras du suif. Ils constatèrent que cet oxyde, dont la valeur est d'ailleurs si minime, saponifiait plus promptement les corps gras que la potasse et la soude, parce que la chaux se mêle intimement avec les matières grasses.

Nous allons décrire successivement les différentes opérations qui se pratiquent dans cette fabrication. La première consiste à traiter le suif par la chaux. Elle doit être exécutée avec le plus grand soin. Si elle est faite avec négligence, les produits sont mélangés de corps gras non attaqués; ils brûlent mal et ne présentent pas la sécheresse et la demi-transparence de la belle bougie stéarique.

Pour procéder à la saponification de la matière grasse par la chaux, on verse dans une cuve de sapin légèrement conique AA (*fig.* 53) du suif semblable à celui qu'on emploie pour la fabrication de la chandelle. A la partie inférieure de la cuve se trouve un serpentin *e* de fer, de cuivre ou de plomb, percé de trous et destiné à amener dans la cuve de la vapeur d'eau qui provient d'un générateur avec lequel le serpentin est en communication.

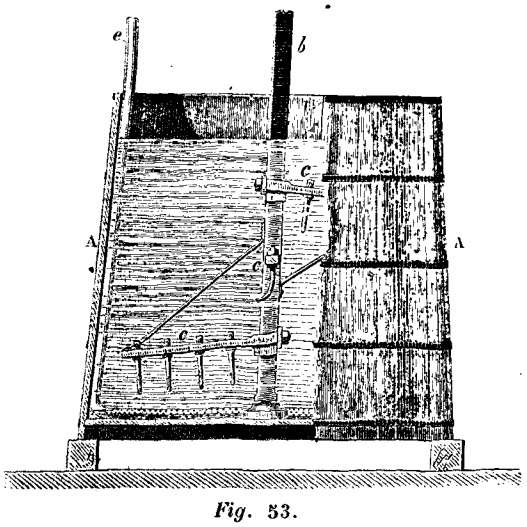


Fig. 53.

Le suif étant déposé dans la cuve, on le fait fondre en faisant circuler dans le serpentin de la vapeur qui s'en échappe par les trous.

On prépare ensuite un lait de chaux en arrosant avec de petites quantités d'eau bouillante des fragments de chaux vive dont le poids varie de 10 à 14 kilogrammes par quintal métrique de suif à saponifier : on délaye ensuite la chaux délitée dans une nouvelle quantité d'eau égale à celle de la matière grasse. On verse ce lait de chaux, par petites portions,

dans la cuve à saponifier, en ayant soin que l'ébullition soit constamment maintenue et la masse continuellement brassée.

Le mélange peut être fait avec un rabot de bois ; mais dans quelques fabriques montées en grand, on se sert de l'appareil suivant :

On place au milieu de la cuve un arbre vertical de fer *b*, reposant à sa partie inférieure sur un dé également de fer. Cet arbre est armé à droite et à gauche de bras horizontaux *ccc*, qui sont eux-mêmes munis d'aubes ou palettes de tôle, touchant presque le fond de la cuve. On met cet appareil en mouvement au moyen d'une machine à vapeur. Il arrive un moment où le brassage s'arrête de lui-même par la solidification du savon calcaire.

La saponification dure ordinairement une journée ; mais il est utile de ne retirer que le lendemain matin l'eau qui est dans la cuve, et qui contient la glycérine.

Dès que la masse est suffisamment refroidie, on la retire de la cuve et on la brise en morceaux, dont les plus volumineux ne doivent pas excéder la grosseur d'une noix.

On peut, pour cette opération, employer la batte qui sert aux maçons pour *battre* (briser) le plâtre ; on peut aussi employer le rouleau des jardiniers ou divers autres appareils mis en mouvement par une machine à vapeur.

Pour décomposer le sel calcaire, on se sert d'une cuve de bois contenant à sa partie inférieure un serpentin de plomb ou de cuivre, comme nous l'avons dit pour la cuve à saponifier. On jette dans cette cuve le savon qu'on veut décomposer, et l'on verse sur ce savon de l'acide sulfurique étendu d'eau et marquant 20° à l'aréomètre de Baumé. Cet acide est ajouté par petites portions jusqu'à parfaite décomposition du savon calcaire ; ce que l'on reconnaît facilement en examinant au fond de la cuve le sulfate de chaux qui s'y dépose. La décomposition est complète lorsque le dépôt présente l'aspect d'une pâte homogène ne renfermant plus de morceaux de savon non décomposé.

Toute la matière grasse étant venue à la surface de l'eau acide, on la décante dans une autre cuve toujours munie d'un serpentin de plomb ou de cuivre. On lui fait subir alors un nouveau lavage avec l'acide sulfurique étendu d'eau et marquant 20° à l'aréomètre de Baumé. On complète ainsi la décomposition de la partie du savon calcaire qui aurait pu échapper à l'action de l'acide sulfurique contenu dans la première cuve. On laisse alors reposer la matière grasse pendant quatre heures ; ensuite on la décante dans une autre cuve munie d'un serpentin et contenant de l'eau ordinaire.

On fait bouillir la matière avec cette eau pendant une heure, afin de la débarrasser de quelques traces d'acide sulfurique qu'elle peut contenir, et on l'abandonne à elle-même pendant quatre heures.

Le sulfate de chaux qui reste déposé dans la cuve dont on s'est servi pour la décomposition, est lavé soigneusement, et l'on en retire :

1° Un excès d'acide sulfurique qui est mis à profit pour les décompositions ultérieures ;

2° De la matière grasse qui reste engagée dans la masse.

La quantité théorique d'acide sulfurique à 66°, nécessaire à la décomposition du savon calcaire, est de 11,8 pour 100 ; mais la pratique exige l'emploi d'une quantité d'acide sulfurique double de celle de la chaux dont on a fait usage, à cause de l'excès d'acide qui est indispensable pour une bonne décomposition, et en raison aussi des pertes qui résultent d'une exploitation en grand.

La matière grasse provenant de la décomposition du savon calcaire est versée dans des moules de fer-blanc, où elle se refroidit. Ces moules doivent être de la dimension des plaques de fer forgé qui servent dans les presses à chaud dont il sera parlé plus loin ; ils ont la forme d'une caisse à biscuit. Les acides gras *se montent* dans ces caisses en plaques ayant environ 3 centimètres d'épaisseur et pesant généralement 5 kilogrammes. Ces caisses, dites *galettes,* sont percées latéralement de deux ou trois trous d'environ un centimètre de diamètre, destinés à laisser écouler la matière grasse. Les galettes sont placées les unes à côté des autres, de manière que la première se déverse dans la seconde, la seconde dans la troisième, et ainsi de suite jusqu'à la dernière : c'est donc un véritable système de cascades au moyen duquel il suffit de verser la matière grasse dans la première galette pour les remplir toutes. Il est utile, en hiver, de maintenir à une douce température l'atelier qui contient les galettes ; le froid pourrait nuire à la cristallisation des acides gras, et l'expression de l'acide oléique deviendrait plus difficile.

Lorsque la matière grasse est refroidie, on renverse les galettes pour en retirer les plaques moulées, qu'on appelle *tourteaux*. Ces tourteaux sont enveloppés dans un croisé de laine appelé *malfite,* et placés les uns à côté des autres par couches de quatre ou cinq sur le plateau d'une presse hydraulique verticale. La première couche est recouverte d'une plaque de tôle de la dimension du plateau ; la plaque de tôle reçoit à son tour une couche de quatre ou cinq tourteaux ; en continuant de la même manière, on monte une colonne de tourteaux proportionnée en hauteur à l'espace compris entre le plateau de la presse et la partie inférieure de son sommier, qui fournit la résistance. Les tourteaux étant ainsi disposés, on fait jouer les pompes et l'on presse graduellement pendant cinq à six heures. L'acide oléique se sépare des acides solides : on le recueille et on le transporte dans une cave où, par un abaissement de température, on obtient des dépôts de matière solide, qui sont ensuite versés dans le courant de la fabrication. La température à laquelle on soumet les matières huileuses provenant de la pression à froid qui vient d'être décrite, doit se rapprocher autant que possible de 5°, afin d'obtenir par les dépôts la plus grande quantité possible d'acides solides. La pression à froid étant terminée, on procède à une seconde pression qui, cette fois, se fait à chaud dans une presse hydraulique horizontale munie de

plaques de fer forgé d'un centimètre et demi d'épaisseur. On chauffe les plaques, soit en les plongeant dans une boîte de fonte contenant de la vapeur d'eau, soit en les plaçant dans de l'eau bouillante dont on a élevé le point d'ébullition par une addition saline : il y a des plaques qui sont creuses et qui reçoivent dans leur cavité un jet de vapeur qui les échauffe.

On place les tourteaux, toujours contenus dans leur enveloppe de malfite, dans des matelas de crin appelés *étreindelles*. Ces étreindelles sont également employées dans la fabrication des huiles de colza : elles se composent de deux feuillets de la dimension des plaques. C'est un tissu fait avec une chaîne et une trame présentant une surface très-rugueuse, parsemée de cellules qui fixent la matière grasse du tourteau et l'empêchent de s'étendre.

Les tourteaux, étant logés entre deux feuillets d'étreindelle, sont placés entre deux plaques chaudes qui reposent dans la bâche de la presse ; on commence alors la pression très-graduée, qui dure environ trois quarts d'heure. On recueille au-dessous de la bâche de la presse des résidus de consistance butyreuse qu'on fait rentrer dans le cours de la fabrication et qui fournissent de nouveaux produits solides.

Les tourteaux blancs, qui sont un mélange d'acide stéarique et d'acide margarique, sont retirés de leurs enveloppes de malfite et *épluchés ;* un ouvrier les passe en revue et retranche avec un couteau les bords qui auraient échappé à la pression et seraient restés jaunes ou qui n'auraient pas acquis le degré de blancheur voulue. Chaque tourteau blanc pèse environ 1 kilogramme. Le tourteau primitif, formé par les acides gras mous, pesait 5 kilogrammes. Il y a donc eu réduction au cinquième.

Les tourteaux, ainsi triés et épluchés, sont portés dans une cuve de bois blanc, munie à son fond d'un serpentin de plomb. On leur fait subir alors un lavage avec de l'eau aiguisée d'acide sulfurique marquant 7° ou 8° ; de cette manière, on débarrasse la matière grasse des impuretés, et particulièrement de l'oxyde de fer qu'elle contient souvent. Après ce lavage, on la fait passer dans une cuve remplie d'eau douce. On verse dans cette cuve des blancs d'œufs battus (environ 100 blancs d'œufs pour 1000 kilogrammes de matière grasse). On porte toute la masse à l'ébullition pendant un quart d'heure. L'albumine de l'œuf clarifie le corps gras en s'emparant mécaniquement de toutes les substances étrangères qu'il pouvait tenir en suspension. Les acides gras solides sont alors suffisamment purs et peuvent être convertis en bougies.

Des mèches. — Les mèches des bougies stéariques se composent de la réunion de trois fils de coton formant une *tresse* ou *natte :* elles doivent être imprégnées d'une dissolution d'acide borique qui, en faisant incliner la mèche, facilite sa combustion et présente en outre l'avantage de réduire les cendres à un très-petit volume en les vitrifiant. Dans 100 parties d'eau, on fait dissoudre 1,5 partie d'acide borique très-pur ; on immerge les mèches dans cette dissolution, on les retire de la liqueur,

on les exprime fortement; on les fait sécher, et on les emploie dans cet état.

Le moulage des acides gras a présenté d'assez grandes difficultés à l'époque de la création des premières fabriques de bougies stéariques. Les acides margarique et stéarique, versés à l'état liquide dans des moules, y cristallisent et fournissent des bougies à surface moirée, d'un aspect peu agréable et d'un débit commercial très-difficile. Pour parer à ce grave inconvénient, avant de couler la bougie, on fait fondre complétement la matière, et on laisse la température s'abaisser peu à peu en remuant le corps gras; on trouble ainsi la cristallisation en amenant le corps gras à l'état de pâte liquide : c'est alors qu'on le fait couler dans des moules disposés comme dans la figure 54, qui ont été préalablement

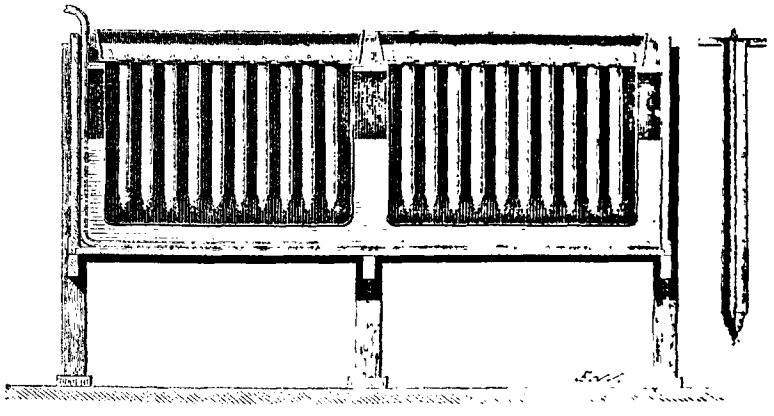


Fig. 54.

chauffés dans de l'eau ou dans une étuve, et portés à une température qui est à peu près celle du point de fusion de la matière grasse.

Les acides gras passent rapidement de l'état liquide à l'état solide, et dans ce cas ne cristallisent point : ils se moulent exactement contre la paroi interne du tube qui les reçoit, l'échauffement de celui-ci favorisant le moulage et déterminant l'expulsion des bulles d'air, qui se trouveraient emprisonnées sans un échauffement préalable. Les bougies que l'on obtient alors sont parfaitement lisses, unies et exemptes de cristallisation.

On ajoute ordinairement aux acides gras qui vont être convertis en bougies, des quantités infiniment petites de bleu de Prusse, ou mieux encore de bleu d'outremer.

On donne aux bougies le dernier degré de blancheur en les exposant à l'action de la lumière solaire.

Un grand nombre de fabricants ajoutent à la matière grasse deux à trois centièmes de son poids de cire avant de la couler dans des moules. Cette addition a pour but de rendre les bougies moins friables.

On peut évaluer à 45 pour 100 la proportion des acides solides fournis par le suif. Celui du mouton en donne plus que toutes les autres matières grasses ; après le suif de mouton, vient le suif de bœuf. Le beurre rance, ou de qualité inférieure, pourrait aussi servir à la fabrication des acides gras solides.

DU SAVON FAIT AVEC L'ACIDE OLÉIQUE.

Le complément très-utile d'une fabrique de bougie stéarique est une fabrique de savon. Nous donnerons ici le procédé qu'on suit pour opérer la conversion de l'acide oléique en savon dur. On verse dans une chaudière de fer 1000 kilogrammes d'acide oléique ; cette chaudière est chauffée, soit à feu nu, soit avec un serpentin de fer partant d'un générateur, et y revenant ensuite après s'être enroulé plusieurs fois sur lui-même au fond de la chaudière. La vapeur, enfermée dans un circuit continu, communique une partie de sa chaleur aux matières que renferme la chaudière, et les met en rapport de température avec le générateur.

L'acide oléique ayant été introduit dans la chaudière, on commence à chauffer, et, à partir de ce moment, on verse de la lessive de soude ; la combinaison s'opère immédiatement. On ajoute de la lessive jusqu'à ce que l'acide gras se dissolve complétement.

Lorsque la masse est homogène, et que le savon a acquis le degré de causticité nécessaire pour les usages auxquels il est destiné, l'opération est terminée. On laisse alors reposer le savon pendant vingt-quatre heures en contact avec sa lessive.

Les lessives qui ont servi à une première opération, sont employées pour dissoudre de nouveau de la soude et servent aux opérations suivantes : mais il arrive un moment où elles se trouvent chargées d'un excès d'impuretés de toute nature. Il convient alors de les rejeter de la fabrication ; mais on ne doit le faire qu'après s'être assuré qu'elles ont perdu, pendant leurs passages successifs dans la chaudière, tout l'alcali qu'elles contenaient.

Quand on retire le savon de la chaudière, on le verse dans de grands vases de bois appelés *mises*, ayant la forme de carrés allongés.

Le savon étant froid, on démonte les mises, on enlève les parois latérales : le savon est mis à nu. On le débite en grands morceaux en le coupant avec un fil de fer enroulé à ses deux extrémités sur deux poignées ; on le subdivise en morceaux, suivant les besoins du commerce. 100 kilogrammes d'acide oléique donnent 145 à 150 kilogrammes de savon de soude sortant des mises.

FABRICATION DES BOUGIES PAR L'ACIDIFICATION ET LA DISTILLATION DES CORPS GRAS NEUTRES.

La saponification des corps gras neutres (huiles fixes, graisses, suifs, etc.) peut être réalisée de trois manières principales :

1° Par les alcalis ;

2° Par les acides énergiques ;

3° Par l'action de la chaleur.

Pendant longtemps, la fabrication des bougies a eu pour base exclusive le premier de ces procédés, c'est-à-dire l'emploi des alcalis, et particulièrement de la chaux, et la décomposition du savon calcaire par un acide faible. Aujourd'hui l'acidification des corps gras s'opère, soit au moyen de l'acide sulfurique, soit par l'action de la chaleur et de la vapeur d'eau.

En 1841 et 1842, M. Dubrunfaut eut l'idée de distiller les corps gras neutres, sous l'influence d'un courant de vapeur d'eau libre injectée directement au fond d'un appareil contenant des matières grasses préalablement portées à une température élevée. M. Dubrunfaut reconnut qu'en élevant les corps gras neutres à la température de 325° à 330°, il s'opère dans leur constitution une modification qui permet ensuite à ces corps gras d'être distillés avec la même facilité que s'ils avaient été préalablement saponifiés.

Cette observation s'accorde parfaitement d'ailleurs avec les expériences faites à une époque déjà éloignée par divers chimistes, et particulièrement par MM. Dupuy, Bussy et Lecanu, qui avaient examiné les acides gras produits par l'action de la chaleur sur les corps neutres.

MM. Tribouillet et Masse ont mis en pratique le brevet de M. Dubrunfaut, dans une usine établie à Neuilly, et dans laquelle ils distillent environ 6000 kilogrammes de graisse par jour.

Les matières employées sont les graisses les plus communes, et particulièrement celles des abattoirs, des intestins d'animaux, des épluchures de suif, des eaux de lavage des vaisselles, les graisses d'os, celles extraites des eaux provenant du lavage des laines. Le point de fusion de ces graisses varie entre 21° et 26° ; l'huile de palme, qui est également employée en très-grande quantité dans cette fabrication, fond entre 30° et 31°.

Dans de grandes chaudières ou bassins chauffés à la vapeur, on fait réagir sur les corps gras une quantité d'acide sulfurique concentré qui varie de 6 à 15 pour 100, suivant la nature des corps gras qu'on emploie. Les huiles de palme, et surtout les graisses extraites des eaux provenant du lavage des laines, qui renferment des acides gras tout formés, exigent moins d'acide sulfurique que les autres matières grasses.

On porte la température du mélange à plus de 100°. On agite vivement et l'on prolonge l'opération pendant quinze à vingt heures. Il se dégage

de l'acide carbonique et surtout de l'acide sulfureux ; il se produit de l'eau, qui abaisse le degré de l'acide au-dessous de 50° de l'aréomètre, et il se forme au fond de l'appareil un dépôt charbonneux, ordinairement glutineux. Ce dépôt, pour les graisses d'os, est ordinairement de 8 à 9 pour 100. Pour l'huile de palme, il est moins abondant. Ce résidu contient encore des acides gras qui peuvent en être extraits.

Par le traitement à l'acide qui vient d'être indiqué, les corps gras se colorent fortement ; ils prennent une apparence cristalline et se solidifient, car le point de fusion est porté :

Pour les graisses d'os et autres graisses analogues.....	à 36°.
Pour les mêmes graisses après le lavage à l'eau.....	à 38°.
Pour l'huile de palme	à 38°.
Pour l'huile de palme après son lavage à l'eau.....	à 44°.

Dans la solidification des corps gras neutres, l'acide sulfurique ne sépare pas à l'état d'acide sulfoglycérique toute la glycérine contenue dans les graisses ; car celles-ci, après l'action de l'acide sulfurique, fournissent encore une petite quantité de glycérine lorsqu'on les saponifie avec les alcalis.

La solidification, c'est-à-dire l'élévation qu'on observe dans le point de fusion des matières grasses, après leur acidification, n'est pas due uniquement à leur transformation en acide gras, par suite de la destruction ou de l'élimination de la totalité ou de la plus grande partie de la glycérine ; mais il faut l'attribuer principalement à l'action de l'acide sulfurique sur l'acide oléique ou sur la partie liquide des corps gras. (M. TRIBOUILLET.)

Un fait important semble venir à l'appui de cette assertion : quand on traite par l'acide sulfurique concentré l'acide oléique obtenu par la saponification du suif, au moyen de la chaux, on observe un dépôt charbonneux comme dans l'expérience indiquée précédemment ; l'acide gras se solidifie, et son point de fusion est d'autant plus élevé que la température du mélange a été plus haute et la proportion d'acide sulfurique plus considérable.

Après le traitement par l'acide sulfurique, l'huile de palme (fusible à 30°,5) n'a gagné que 5°,5 en solidité ; mais après son lavage à l'eau, elle gagne en plus 6°,5 en solidité, elle est fusible à 44°,5 et présente une cristallisation plus prononcée. Après la distillation, le point de fusion de la masse est d'environ 46°.

On doit donc admettre que la haute température à laquelle s'opère la distillation peut avoir une influence sur la solidification des produits.

L'eau de lavage des corps gras traités à l'acide est colorée et acide.

La distillation des corps gras, après leur acidification par l'acide sulfurique et leur lavage à l'eau, s'opère sous l'influence d'un courant de vapeur d'eau qui traverse des tubes chauffés au rouge où elle est soumise à la température de 350° à 400° : à une température moins élevée, la

distillation serait trop lente. Cette vapeur surchauffée est injectée au fond de l'appareil distillatoire, où elle arrive par une sorte de pomme d'arrosoir ou un serpentin percé de trous qui la divisent.

La vapeur n'agit pas seulement d'une manière mécanique pour entraîner les vapeurs très-denses des acides gras; elle agit chimiquement en séparant la glycérine des corps gras. (M. Tribouillet.)

Quand la distillation est en activité, le rapport des acides gras et de l'eau qui passent à la distillation est à peu près comme 1 est à 2 au commencement et à la fin de l'opération, et comme 2 est à 3 au milieu.

Au commencement, cette eau contient quelquefois un peu d'hydrogène sulfuré, de l'acide sulfurique, des traces d'acides gras et de l'acroléine.

L'alambic est de forme lenticulaire.

Les produits condensés se séparent de l'eau immédiatement; mais, quelquefois, ils s'y émulsionnent pendant quelques instants.

La quantité de matière soumise à la distillation est de 1000 à 1100 kilogrammes. L'opération dure de treize à quatorze heures. Le résidu qui reste dans l'appareil est inodore et sans saveur. Il a l'aspect de la poix noire.

La distillation ne commence que quand la température est à 200°. Elle s'élève, surtout à la fin de l'opération, à 260° environ.

Les premiers produits qui passent à la distillation sont colorés par une sorte de mousse ou d'écume qu'entraîne le courant de vapeur d'eau. Ceux qui viennent ensuite sont les plus beaux. En les fractionnant du commencement à la fin, leur point de fusion est :

	Pour l'huile de palme de la côte d'Afrique.	Pour la graisse d'os et graisses analogues.
1°	54°,5	40°
2°	52°	41°
3°	48°	41°
4°	46°	42°,5
5°	44°	44°
6°	41°	45°
7°	39°,5	41°

Par la pression à froid, l'huile de palme ne donne que très-peu d'acide gras liquide. Les produits de la fin de l'opération peuvent cependant être pressés avantageusement.

Le résidu de la distillation est pour l'huile de palme de 4 à 5 pour 100; pour les graisses d'os, il est de 6 à 7.

Le procédé proposé par M. Dubrunfaut (c'est-à-dire le chauffage des graisses à la température de 325° à 330°, avant leur distillation par un courant de vapeur) donne moins de résidu, car, pour l'huile de palme, le résidu n'est que de 5 à 6 pour 100 : mais pour toutes les diverses espèces de corps gras, la solidification est moins grande, et, en cela, le procédé est moins avantageux. Cependant les produits liquides obtenus

sont plus propres à la fabrication des savons que ceux qui proviennent du traitement des corps gras par les acides.

Du reste, l'acidification complète des corps gras par la vapeur surchauffée, qui a été constatée d'une manière très-nette par M. Wilson et appliquée en grand à l'huile de palme par cet habile industriel, doit opérer, dans la fabrication des bougies stéariques, une véritable révolution.

FABRICATION DES BOUGIES DE CIRE.

La cire, employée comme bougie, a sur le suif l'avantage de ne point avoir d'odeur désagréable, de ne pas répandre de fumée en brûlant, de moins couler et de ne pas pénétrer les étoffes sur lesquelles elle tombe. Les taches de cire s'enlèvent aisément par le frottement et un peu d'essence de citron ou de benzine, ou d'esprit-de-vin bouillant. Les bougies de cire végétale répandent moins de lumière que les bougies confectionnées avec la cire d'abeilles : on y ajoute toujours du suif pour pouvoir les mouler, car elles sont très-cassantes.

La cire, telle que l'extrait l'agriculteur, est colorée, tantôt en jaune, tantôt en vert; quelquefois elle est presque noire. Cette cire brute doit sa couleur, son odeur aromatique et une certaine onctuosité à des corps étrangers et à un peu de miel qu'il est facile de lui enlever. Pour la purifier et la blanchir, on la fait fondre dans de grandes chaudières de cuivre étamé, et l'on agite, après la liquéfaction complète de la cire, avec 250 grammes de crème de tartre pulvérisé par quintal de cire. On brasse quelque temps ; on laisse reposer, et l'on fait écouler la cire dans une cuve de bois remplie d'eau jusqu'au tiers de sa capacité. Après un repos suffisant pour que la cire abandonne un reste d'impuretés, cette cire encore fluide est dirigée dans une espèce de lingotière de cuivre étamé, percée à son fond de petits trous disposés sur une même ligne, et tombe en filets déliés sur un cylindre de bois, en partie plongé dans l'eau d'une cuve elliptique, auquel on imprime un mouvement régulier de rotation au moyen d'une manivelle : elle est ainsi réduite en nappes ou rubans minces qui se détachent du cylindre et se durcissent; c'est là ce qu'on appelle *grêler la cire :* elle est dans un état convenable pour le blanchiment.

Les rubans jaunes, exposés pendant plusieurs jours au soleil et à la fraîcheur des nuits sur des châssis de toile placés à peu de distance de terre, perdent complétement leur couleur. Cependant il est presque impossible d'opérer la décoloration en une seule fois, à cause de l'épaisseur des rubans de cire; on refond alors celle-ci pour la rubaner de nouveau et la soumettre à un second blanchiment. On ne retire la cire de dessus les châssis que par un temps sec, parce que, par un temps humide, elle conserve une teinte grisâtre et éprouve un déchet considérable.

Le blanchiment de la cire a lieu par l'action simultanée de l'air et de la lumière; toutes les tentatives faites jusqu'à ce jour pour faire subir à ce blanchiment les métamorphoses qu'a subies le blanchiment des tissus, ont échoué ; le chlore et les hypochlorites altèrent considérablement la cire, et le produit qu'ils fournissent, est friable et pulvérulent, et n'a pu jusqu'ici être rendu propre à l'éclairage. Le blanchiment par l'air et la lumière exerce sur les qualités de la cire une influence remarquable: non-seulement il détruit la matière colorante et communique au produit un aspect plus agréable, mais encore il en élève notablement le point de fusion : c'est ainsi que des cires fusibles à 62° et 63° exigent, une fois blanchies, les températures de 64° et 65° pour entrer en fusion.

La cire ainsi purifiée et blanchie est très-sèche et friable; on la fond en y ajoutant un peu de suif pour lui restituer le liant qu'elle a perdu, et on la coule en petites plaques rondes dans des trous circulaires de 12 à 13 millimètres sur 67 millimètres de diamètre, creusés dans des planches de bois que l'on a soin de mouiller. Ces planches reposent sur un grand châssis de bois posé sur un assemblage de pieds de table sans dessus. On obtient ainsi de petits pains ou plaquettes de 62 grammes environ, qu'on livre au commerce sous le nom de *cire blanche*.

Toutes les espèces de cires ne se blanchissent, du reste, pas avec la même facilité.

La fabrication des bougies et des cierges de cire peut avoir lieu de quatre manières différentes : 1° par le moulage ; 2° à la plongée ; 3° à la cuiller; 4° à la main.

La fabrication à la main ne s'emploie que pour les cierges de grandes dimensions : elle consiste à étaler la mèche sur une table, et à la recouvrir peu à peu de cire, simplement ramollie dans l'eau tiède, que l'on applique soigneusement à la main. Le cierge, amené à la grosseur voulue, est ensuite roulé sur une table polie.

FABRICATION DES BOUGIES DIAPHANES DITES DE SPERMA CETI.

Les bougies diaphanes dites de *sperma ceti* sont fabriquées au moyen du blanc de baleine.

Le blanc de baleine est une matière grasse, solide, d'un blanc éclatant, formée par la réunion de petites écailles luisantes, douces et onctueuses au toucher, d'une odeur faible. Cette matière existe en dissolution dans une huile grasse abondante qui entoure le cerveau du cachalot: elle se trouve aussi, mais en moins grande proportion, dans l'huile de différents poissons.

Cette matière, que l'on extrait principalement du cachalot, est retirée d'abord des cavités qui la contiennent, puis abandonnée à l'air pendant quelques jours : elle laisse ainsi déposer une matière blanche, cristalline, qu'on en sépare en la faisant passer à travers de grands sacs de laine. Ce blanc de baleine est ensuite soumis à la presse qui en isole l'huile

encore interposée, puis mise à digérer à chaud avec une faible dissolution de potasse caustique qui décompose les matières animales étrangères et colorantes : il y a formation d'écumes savonneuses et noirâtres qu'on enlève. Lorsque le liquide est parfaitement limpide, on le lave à l'eau bouillante, et on le transvase dans des cristallisoirs où l'on obtient, par refroidissement, les pains d'une blancheur parfaite qu'on trouve dans le commerce. L'huile de cachalot ne donne que 8 à 9 centièmes de matière concrète propre à l'épuration.

Nous avons vu précédemment que le blanc de baleine est essentiellement formé de la substance grasse qui a reçu le nom de *cétine*, et qui doit être considérée comme du cétate d'oxyde de cétyle.

L'idée de faire servir ce blanc de baleine à la confection des bougies est très-ancienne : il est employé surtout pour la confection des bougies dites *diaphanes*, obtenues en empêchant autant que possible la cristallisation de la masse.

Cette fabrication possède en Angleterre, et en Amérique surtout, une grande importance.

Les bougies diaphanes sont moulées à la manière ordinaire, mais on y ajoute environ 3 pour 100 de cire pour empêcher la cristallisation. On les colore souvent en rouge ou en rose avec le carmin, en bleu avec le bleu de Prusse, en jaune avec la gomme-gutte; dans ce dernier cas, on les connaît en Angleterre sous le nom de *cire transparente*. Les mèches sont faites avec du coton blanchi et tressé.

Les bougies diaphanes brûlent avec une flamme vive et très-claire, sans répandre aucune mauvaise odeur. Le seul inconvénient qu'elles offrent, est de couler assez rapidement dans les endroits échauffés, et surtout lorsque la flamme est agitée par l'air en mouvement.

POLYATOMICITÉ DES COMPOSÉS ORGANIQUES.

La polyatomicité des corps organiques, qui joue aujourd'hui un rôle si important, et qui permet d'expliquer facilement la constitution d'un grand nombre de corps, a été introduite dans la science vers l'année 1838. Tous les chimistes connaissent le travail classique de M. Liebig, dans lequel ce savant éminent a démontré la polyatomicité de plusieurs acides organiques, en appliquant à cette classe de corps les idées si ingénieuses que M. Graham avait développées dans son beau mémoire sur les hydrates d'acide phosphorique.

A la même époque, un travail *sur les modifications que la chaleur fait éprouver aux acides tartrique et paratartrique* (E. FREMY, *Annales de physique et de chimie*, 1838), dont les conclusions se trouvent reproduites dans le travail de M. Liebig, démontrait clairement que ces acides se modifiaient sous l'influence de la chaleur comme l'acide phosphorique hydraté, et produisaient en se déshydratant : 1° deux acides sesquibasiques, 2° deux acides monobasiques, 3° deux acides anhydres.

Les idées de polyatomicité se trouvaient donc ainsi transportées de la chimie minérale dans la chimie organique : elles devaient prendre, à la suite des importants travaux de MM. Gerhardt, Hofmann, Williamson, Wurtz, Berthelot, etc., un développement considérable que nous croyons devoir rappeler ici, en terminant nos études sur les alcools.

En admettant que les acides volatils monobasiques dérivent de

$$\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 = 4 \text{ vol. de vapeur,}$$

les acides hydratés sont des composés dans lesquels H est remplacé par les radicaux acides, tels que l'acétyle $C^4H^3O^2$, ou le benzoyle $C^{14}H^5O^2$.

On a ainsi :

$$\text{Acide acétique hydraté.. } = \left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 = 4 \text{ vol. de vapeur.}$$

$$\text{Acide benzoïque hydraté } = \left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\H\end{matrix}\right\}O^2 = 4 \text{ vol. de vapeur.}$$

En remplaçant dans la molécule d'eau le deuxième équivalent d'hydrogène par un nouvel équivalent d'acétyle ou de benzoyle, on obtient les acides acétique et benzoïque anhydres :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2. \qquad \left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\C^{14}H^5O^2\end{matrix}\right\}O^2.$$

On peut produire des anhydrides mixtes en remplaçant les 2 équivalents d'hydrogène par des radicaux différents :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^{14}H^5O^2\end{matrix}\right\}O^2 = \text{anhydride acéto-benzoïque.}$$

(Gerhardt.)

Ces idées théoriques s'appliquent à la constitution de l'alcool $C^4H^6O^2$, qui dériverait de $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O^2 = 4$ vol. de vapeur.

Dans cette molécule d'eau, H serait remplacé par l'éthyle C^4H^5. On aurait ainsi :

$$\text{Alcool..... } = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2 = 4 \text{ vol. de vapeur.}$$

$$\text{Éther ..... } = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2 = 4 \text{ vol. de vapeur.}$$

On a pu produire également des éthers mixtes dans lesquels les 2 équivalents d'hydrogène de l'eau sont remplacés par des radicaux alcooliques différents :

$$\text{Éther méthyléthylique.... } = \left.\begin{matrix}C^2H^3\\C^4H^5\end{matrix}\right\}O^2 = 4 \text{ vol. de vapeur.}$$

(M. Williamson.)

Dans cette théorie de l'éthérisation, les éthers formés par les oxacides

sont des composés dans lesquels H de la molécule $\left.\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}\right\}O^2$ est remplacé par un radical d'acide :

$$\text{Éther acétique.. .....} = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^3O^2\end{matrix}\right\}O^2.$$

Dans les éthers haloïdes, 1 équivalent de métalloïde remplace HO^2 :

$$\text{Éther chlorhydrique....} = \left.\begin{matrix}C^4H^5\\Cl.\end{matrix}\right.$$

Les alcools offrent des exemples nombreux de polyatomicité.

Les glycols, dont on doit la découverte si importante à M. Wurtz, doivent être considérés comme des alcools diatomiques.

Le glycol vinique $C^4H^6O^4$ dériverait de :

$$\left.\begin{matrix}H^2\\H^2\end{matrix}\right\}O^4.$$

Le radical diatomique C^4H^4 remplacerait H^2; la formule rationnelle du glycol vinique devient alors :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\H^2\end{matrix}\right\}O^4.$$

Les oxacides monobasiques, en éthérifiant le glycol, peuvent former deux séries d'éthers dans lesquels 1 et 2 équivalents d'acides remplacent 1 et 2 équivalents d'hydrogène du glycol.

En appelant R le radical acide, on a ainsi :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\H\\R\end{matrix}\right\}O^4. \qquad \left.\begin{matrix}C^4H^4\\R\\R\end{matrix}\right\}O^4.$$

Les hydracides, en agissant sur le glycol vinique, donnent deux séries d'éthers haloïdes dans lesquels 1 et 2 équivalents de métalloïde R remplacent successivement HO^2 et $2HO^2$. On a ainsi :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^4\\H\\R\end{matrix}\right\}O^2. \qquad \begin{matrix}C^4H^4\\R\\R\end{matrix}$$

Il résulte des belles recherches de M. Berthelot que la glycérine $C^6H^8O^6$ doit être considérée comme un alcool triatomique.

La glycérine peut être représentée par la formule :

$$\left.\begin{matrix}C^6H^5\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\O^2\\O^2\end{matrix}$$

(M. Wurtz.)

Dans cette hypothèse, la glycérine dériverait de :

$$\left.\begin{matrix}H^3\\H\\H\\H\end{matrix}\right\}\begin{matrix}O^2\\O^2\\O^2\end{matrix}$$

H^3 serait remplacé par le radical triatomique C^6H^5.

Les acides monoatomiques, en éthérisant la glycérine, donnent naissance à trois séries d'éthers dans lesquelles H, H^2, H^3, sont remplacés successivement par les radicaux des acides R, R^2, R^3.

On obtient ainsi les éthers suivants :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ R \\ H \\ H \end{matrix}\right\}O^2 \quad \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ R \\ R \\ H \end{matrix}\right\}O^2 \quad \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ R \\ R \\ R \end{matrix}\right\}O^2$$

Les hydracides produisent avec la glycérine trois séries d'éthers dans lesquels le radical de l'hydracide remplace successivement HO^2, $2HO^2$, $3HO^2$.

On produit ainsi :

$$\left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ R \\ H \\ H \end{matrix}\right\}O^2 \quad \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ R \\ R \\ H \end{matrix}\right\}O^2 \quad \left.\begin{matrix} C^6H^5 \\ R \\ R \\ R \end{matrix}\right.$$

(M. Berthelot.)

On doit à M. Hofmann des études fort importantes sur la polyatomicité des bases artificielles.

On sait qu'en remplaçant dans la molécule d'ammoniaque $Az\left\{\begin{matrix} H \\ H \\ H \end{matrix}\right.$ 1, 2 ou 3 molécules d'hydrogène par les radicaux monoatomiques, tels que le méthyle, l'éthyle, l'amyle, etc., on obtient les bases monoatomiques amidées, imidées, nitrylées suivantes :

$$Az\left\{\begin{matrix} C^{2m}H^{2m+1} \\ H \\ H \end{matrix}\right. \quad Az\left\{\begin{matrix} C^{2m}H^{2m+1} \\ C^{2m}H^{2m+1} \\ H \end{matrix}\right. \quad Az\left\{\begin{matrix} C^{2m}H^{2m+1} \\ C^{2m}H^{2m+1} \\ C^{2m}H^{2m+1} \end{matrix}\right.$$

(MM. Wurtz et Hofmann.)

M. Hofmann a démontré qu'en remplaçant dans la double molécule d'ammoniaque $Az^2\left\{\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right.$, H^2, $2H^2$, $3H^2$, par des radicaux diatomiques, tels que le méthylène, l'éthylène, l'amylène, on obtient des bases diatomiques amidées, imidées, nitrylées :

$$Az^2\left\{\begin{matrix} C^{2m}H^{2m} \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right. \quad Az^2\left\{\begin{matrix} C^{2m}H^{2m} \\ C^{2m}H^{2m} \\ H^2 \end{matrix}\right. \quad Az^2\left\{\begin{matrix} C^{2m}H^{2m} \\ C^{2m}H^{2m} \\ C^{2m}H^{2m} \end{matrix}\right.$$

En remplaçant dans une triple molécule d'ammoniaque $Az^3\left\{\begin{matrix} H^2 \\ H^2 \\ H^2 \end{matrix}\right.$, l'hydrogène par des radicaux triatomiques, tels que C^2H, C^4H^3, C^6H^5, C^8H^7, on obtiendra :

$$Az^3\begin{cases}C^{2m}H^{2m-1}\\H^2\\H^2\end{cases}\quad\Big|\quad Az^3\begin{cases}C^{2m}H^{2m-1}\\C^{2m}H^{2m-1}\\H\end{cases}\quad\Big|\quad Az^3\begin{cases}C^{2m}H^{2m-1}\\C^{2m}H^{2m-1}\\C^{2m}H^{2m-1}\end{cases}$$

En condensant en outre 4, 5 molécules d'ammoniaque, on pourrait obtenir des bases tétratomiques, pentatomiques, etc.

Les amides présentent une certaine analogie avec les bases ammoniacales : ces dernières peuvent être représentées comme de l'ammoniaque dans laquelle l'hydrogène est remplacé complétement, ou en partie, par des radicaux alcooliques.

Les amides qui donnent naissance, comme les bases ammoniacales, à des composés polyatomiques, peuvent être envisagées comme dérivant d'un ou de plusieurs équivalents d'ammoniaque dans lesquels l'hydrogène est remplacé par des radicaux acides.

Les amides peuvent être classées de la manière suivante :

Amides.

$$\underbrace{Az\begin{cases}R\\H\\H\end{cases}}_{\text{Primaire.}}\quad\Big|\quad\underbrace{Az\begin{cases}R\\R\\H\end{cases}}_{\text{Secondaire.}}\quad\Big|\quad\underbrace{Az\begin{cases}R\\R\\R\end{cases}}_{\text{Tertiaire.}}$$

Diamides.

$$\underbrace{Az^2\begin{cases}R''\\H^2\\H^2\end{cases}}_{\text{Primaire.}}\quad\Big|\quad\underbrace{Az^2\begin{cases}R''\\R''\\H^2\end{cases}}_{\text{Secondaire.}}\quad\Big|\quad\underbrace{Az^2\begin{cases}R''\\R''\\R''\end{cases}}_{\text{Tertiaire.}}$$

Triamides.

$$\underbrace{Az^3\begin{cases}R'''\\H^3\\H^3\end{cases}}_{\text{Primaire.}}\quad\Big|\quad\underbrace{Az^3\begin{cases}R'''\\R'''\\H^3\end{cases}}_{\text{Secondaire.}}\quad\Big|\quad\underbrace{Az^3\begin{cases}R'''\\R'''\\R'''\end{cases}}_{\text{Tertiaire.}}$$

L'oxamide $C^4H^4Az^2O^4$ peut être considérée comme une diamide dont la formule devient :

$$Az^2\begin{cases}C^4O^4\ \text{(oxalyle, radical diatomique)}.\\H^2\\H^2\end{cases}$$

L'urée $C^2O^2Az^2H^4$ peut être considérée comme une diamine dérivant de $Az^2\begin{cases}H^2\\H^2,\\H^2\end{cases}$ dans laquelle H^2 est remplacé par le radical diatomique C^2O^2.

Dans cette hypothèse, la formule rationnelle de l'urée devient :

$$Az^2\begin{cases}C^2O^2\\H^2\\H^2\end{cases}$$

On doit à M. Wurtz la découverte des *urées composées*, dans lesquelles

H^2 se trouve remplacé en partie ou en totalité, soit par 2 équivalents d'un même radical alcoolique, soit par 2 équivalents de radicaux différents. On obtient ainsi :

Méthylurée ..... $Az^2\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\H\\H^2\end{matrix}\right. + C^2H^3$

Diméthylurée ..... $Az^2\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\(C^2H^3)^2\\H^2\end{matrix}\right.$

Méthyléthylurée ..... $\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\C^2H^3\\H^2\end{matrix}\right. + C^4H^5$

M. Zinin est parvenu à remplacer dans l'urée une molécule d'hydrogène par un radical acide monobasique, tel que l'acétyle, le butyryle, le benzoyle. Exemples :

La butyrylurée .. $Az^2\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\H\\H^2\end{matrix}\right. + C^8H^7O^2$

L'acétylurée .... $Az^2\left\{\begin{matrix}C^2O^2\\H\\H^2\end{matrix}\right. + C^4H^3O^2$

On voit donc que presque tous les groupes de corps organiques présentent des exemples nombreux de composés polyatomiques.

Les recherches sur la polyatomicité, dont nous venons de rappeler les principaux résultats, et qui ont été exposées avec détail dans les différentes parties de cet ouvrage, constituent aujourd'hui un des points les plus intéressants de la chimie.

PHÉNOLS.

Les phénols qui ne peuvent être considérés ni comme des acides, ni comme des alcools, occupent une position intermédiaire entre ces deux groupes de composés, et participent à la fois des propriétés des uns et des autres. Nous citerons en particulier le *phénol* et le *crésylol*.

Les phénols sont des substances particulières, présentant des fonctions spéciales et distinctes de celles des acides, des alcools et des aldéhydes, qui se conservent intactes dans la plupart de leurs dérivés.

ACIDE PHÉNIQUE. — ALCOOL PHÉNIQUE. — HYDRATE DE PHÉNYLE. — PHÉNOL. — ACIDE CARBOLIQUE. $C^{12}H^5O,HO$.

C^{12}	900,00	.. ..	76,59
H^5...	62,50	.....	5,31
O....	100,00	..... .	8,51
HO	112,50	....	9,59
	1175,00		100,00

M. Runge a découvert, dans le goudron de houille, un corps qu'il a

décrit sous le nom d'*acide carbolique*, et dont l'étude a été reprise récemment par M. Laurent. On a considéré ce corps, tantôt comme acide, tantôt comme neutre, et se rapprochant des alcools par ses propriétés générales. Nous le considérerons comme un acide, et nous le décrirons sous le nom d'*acide phénique*.

PROPRIÉTÉS. — L'acide phénique est blanc, cristallin, fusible à 35°, peu soluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Sa densité à 18° est 1,065. Il bout vers 188°, et brûle avec une flamme fuligineuse. Il dissout le soufre et l'iode.

L'acide phénique doit être considéré comme un acide très-faible : il ne rougit pas le papier de tournesol et dissout les carbonates alcalins sans déplacer l'acide carbonique.

Il existe cependant des combinaisons de l'acide phénique avec les bases. On connaît un phénate de potasse cristallin qui a pour formule $KO,C^{12}H^5O$; le phénate de baryte est représenté par la formule $BaO,C^{12}H^5O,3HO$. On a signalé également des combinaisons d'acide phénique avec la chaux et l'oxyde de plomb.

Lorsqu'on chauffe pendant longtemps à 300° le phénate d'ammoniaque dans un tube scellé à la lampe, il se produit de l'aniline :

$$AzH^3,HO,C^{12}H^5O = C^{12}H^7Az + 2HO.$$

L'acide phénique réduit l'acide plombique, l'oxyde de mercure, l'azotate d'argent. Il coagule l'albumine, détruit les membranes muqueuses, enlève l'odeur fétide des viandes gâtées et prévient la putréfaction. Il paraît vénéneux.

Si l'on fait un mélange d'acide sulfurique et d'acide phénique, et qu'on laisse ces deux corps en contact pendant vingt-quatre heures, il se forme un *acide sulfophénique*, qui a pour composition $C^{12}H^5O,(SO^3)^2,HO$. Cet acide produit des sels cristallisables avec la baryte et l'ammoniaque.

Le chlore, dans son action sur l'acide phénique, donne naissance aux composés suivants : $C^{12}H^3Cl^2O,HO$ et $C^{12}H^2Cl^3O,HO$. On connaît en outre un *acide phénique perchloré*, qui a pour formule $C^{12}Cl^5O,HO$.

Le brôme agit sur l'acide phénique et donne un acide cristallin qui a pour formule $C^{12}H^2Br^3O,HO$. L'action de la potasse sur l'acide bromosalicylique et sur l'acide bibromosalicylique donne les *acides phéniques monobromé* et *bibromé* $C^{12}H^4BrO,HO$ et $C^{12}H^3Br^2O,HO$.

Lorsqu'on traite l'acide phénique par l'acide azotique, on obtient d'abord un premier acide, l'*acide nitrophénique* $C^{12}H^4(AzO^4)O,HO$, qui est solide et cristallisable; il se produit ensuite un *acide binitrophénique*, qui a pour formule $C^{12}H^3(AzO^4)^2O,HO$, et enfin un *acide trinitrophénique* $C^{12}H^2(AzO^4)^3O$, que nous étudierons plus loin sous le nom d'*acide carbazotique*.

MM. Laurent et Delbos, en traitant l'acide phénique successivement par le chlore et par l'acide azotique, ont obtenu un acide particulier, l'*acide phénique nitrobichloré* $C^{12}H^2Cl^2(AzO^4)O,HO$.

Quand on met l'acide nitrosalicylique en présence de l'iode et d'une dissolution bouillante et concentrée de potasse, on obtient l'*acide phénique nitro-biiodé* $C^{12}H^2I^2(AzO^4)O,HO$. (M. PIRIA.)

L'acide phénique, traité par le chlorure de benzoyle, dégage de l'acide chlorhydrique; on trouve dans le résidu un corps cristallisant en beaux prismes incolores, insolubles dans l'eau, qui ont pour formule $C^{26}H^{10}O^5$, et qui, par l'action de la potasse ou de l'acide sulfurique concentré, fixent de l'eau et se décomposent en acide phénique et en acide benzoïque. Ce corps a reçu le nom de *benzophénide*.

L'acide nitrophénique et l'acide binitrophénique, traités de même par le chlorure de benzoyle, donnent du *benzophénide binitré* $C^{26}H^8(AzO^4)^2O^4$, et du *benzophénide trinitré* $C^{26}H^7(AzO^4)^3O^4$.

Le perchlorure de phosphore convertit l'acide phénique en chlorure de phényle $C^{12}H^5,Cl$.

Ces quatre derniers corps ont été découverts par MM. Laurent et Gerhardt.

Sous l'influence d'un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, l'acide phénique se change en chloranile.

PRÉPARATION. — L'acide phénique prend naissance dans la distillation d'un mélange d'acide salicylique et de chaux (GERHARDT); on l'a trouvé aussi dans les produits de la distillation du benjoin. (M. E. KOPP.)

C'est ordinairement de l'huile de goudron de houille que l'on retire l'acide phénique. On recueille la partie du goudron de houille qui distille entre 150° et 200°, et on la mêle avec une dissolution de potasse très-concentrée; il se forme une masse cristalline que l'on traite par l'eau; le phénate de potasse se dissout. On décompose ce sel par l'acide chlorhydrique qui en sépare l'acide phénique. (M. LAURENT.)

ALLOPHANATE D'OXYDE DE PHÉNYLE.

L'allophanate d'oxyde de phényle se produit en faisant passer des vapeurs d'acide cyanique dans du phénol entièrement anhydre. Après avoir volatilisé l'excès d'acide cyanique, on traite par l'alcool chaud la masse pâteuse et l'on filtre pour séparer de sa dissolution l'excès d'acide cyanique. L'allophanate d'oxyde de phényle se dépose sous forme de cristaux ressemblant à ceux d'un corps gras. Ces cristaux sont inodores, insipides, insolubles dans l'eau froide. A une température inférieure à 150°, l'allophanate d'oxyde de phényle se décompose déjà en phénol et en acide cyanurique. Une dissolution alcoolique de potasse le décompose même à froid en allophanate de potasse, et l'eau de baryte le transforme en allophanate de baryte. (M. D. K. TUTTLE.)

ACIDE PHÉNIQUE BICHLORÉ. $C^{12}H^3Cl^2O,HO$.

Ce corps est appelé quelquefois *acide chlorophénésique*. Il est huileux,

volatil sans décomposition, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Sous l'influence du chlore, il se change en acide phénique trichloré.

On obtient l'acide phénique bichloré en faisant réagir du chlore sur un excès d'acide phénique. (M. LAURENT.)

ACIDE PHÉNIQUE TRICHLORÉ. $C^{12}H^2Cl^3O,HO$.

L'acide phénique trichloré, connu aussi sous les noms d'*acide chlorophénésique*, d'*acide chlorindoptique*, est blanc, solide, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il fond à 44° et bout à 250°; il est volatil sans décomposition et brûle avec une flamme fuligineuse, verte sur les bords. L'acide chlorophénésique forme avec la potasse et la soude des sels solubles. L'acide azotique le transforme en un corps cristallisé en paillettes d'un jaune d'or qui a reçu le nom de *chlorophénol*.

L'acide phénique trichloré se prépare ordinairement en faisant passer du chlore dans la partie de l'huile de goudron de houille qui bout entre 170° et 190°. On pourrait entretenir le courant de gaz jusqu'à ce que l'huile se solidifiât; mais il vaut mieux, après un ou deux jours de traitement, suivant que la masse sur laquelle on opère, est plus ou moins considérable, soumettre le produit à la distillation, rejeter les premières et les dernières parties du liquide qui passe dans le récipient, et traiter par le chlore les portions recueillies jusqu'à ce qu'elles se concrètent. L'acide phénique trichloré ainsi obtenu renferme ordinairement de l'huile de goudron de houille et une substance particulière $C^{12}H^6Cl^2$, qui a été nommée *chloralbine* (LAURENT). Pour le purifier, on le comprime dans du papier joseph, qui retient l'huile, puis on le dissout dans l'ammoniaque. Le trichlorophénate d'ammoniaque, soumis à des cristallisations réitérées, donne, quand on le décompose par un acide, de l'acide phénique trichloré pur. (M. LAURENT.)

ACIDE PHÉNIQUE PENTACHLORÉ. $C^{12}Cl^5O,HO$.

Ce composé, découvert par M. Erdmann, et désigné par lui sous le nom d'*acide chlorindoptique chloré*, a été étudié par M. Laurent sous le nom d'*acide chlorophénusique*. Il est fusible, volatil, et cristallise en longues aiguilles.

Pour l'obtenir, on fait passer un courant de chlore à travers une dissolution bouillante de chlorisatine dans l'alcool à 80°. Il se précipite un mélange de chlorhydrate d'ammoniaque, de chloranile et d'acide chlorophénusique. Après avoir traité ce mélange par de l'eau qui enlève le sel ammoniac, on l'épuise par l'alcool, qui dissout l'acide chlorophénusique. Par une addition d'eau, la solution alcoolique dépose cet acide sous la forme d'une masse gommeuse. On le combine avec la potasse, on purifie le sel de potasse par cristallisation, puis on le décompose par l'acide chlorhydrique.

ACIDE PHÉNIQUE MONOBROMÉ. $C^{12}H^4BrO,HO$.

Cet acide a été découvert par M. Cahours, qui l'a nommé *acide bromophénasique*. Il se forme par l'action de la baryte en excès sur l'acide monobromosalicylique. On ne l'a pas obtenu directement ; il est huileux.

ACIDE PHÉNIQUE BIBROMÉ. $C^{12}H^3Br^2O,HO$.

L'acide phénique bibromé s'obtient par l'action de la baryte sur l'acide salicylique bibromé. Il est cristallin.

ACIDE PHÉNIQUE TRIBROMÉ. $C^{12}H^2Br^3O,HO$.

L'acide phénique tribromé se forme par l'action du brôme sur l'acide phénique et par l'action de la baryte sur l'acide tribromosalicylique. Il est solide, incolore et volatil sans altération : il est un peu moins soluble dans l'alcool et l'éther que l'acide phénique trichloré.

ACIDE NITROPHÉNIQUE. $C^{12}H^5(AzO^4)O^2 = C^{12}H^4(AzO^4)O,HO$.

L'acide nitrophénique qui peut être obtenu par l'action du bioxyde d'azote sur un mélange d'aniline et d'acide azotique, peut encore être produit, mais en petite quantité, en distillant l'aniline avec de l'acide azotique étendu. Il se forme aussi par l'action de l'acide azotique sur l'indigo.

L'acide nitrophénique peut, du reste, être préparé directement en mélangeant à froid de l'acide phénique et de l'acide azotique concentré, en ajoutant de l'eau et en distillant le mélange, ou mieux en distillant de l'acide phénique additionné d'eau avec de l'acide azotique ordinaire.

L'acide nitrophénique ainsi obtenu possède une odeur aromatique assez agréable ; il fond vers 42° en un liquide huileux, incolore, qui ne s'épaissit que vers 36°. Son point d'ébullition est à 216°. L'acide nitrophénique est peu soluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther : par l'évaporation lente des deux dernières dissolutions, il cristallise en aiguilles jaunes. L'acide nitrophénique, dont les dissolutions présentent une réaction acide, donnent des combinaisons rouge écarlate ou jaune orangé.

Le sel qu'il forme avec la soude, est rouge écarlate : ceux qu'il forme avec la potasse et l'ammoniaque sont jaune orangé. Ces combinaisons se dissolvent, bien que difficilement, dans un excès d'alcali, mais elles sont très-solubles dans l'eau pure.

Le *nitrophénate de soude*, préparé en ajoutant à l'acide un excès de soude, en exposant le produit à l'air, jusqu'à ce que l'excès de soude soit transformé en carbonate, et en faisant cristalliser de nouveau dans l'alcool anhydre, a pour composition $C^{12}H^4(AzO^4)O,NaO$: sa dissolution n'est pas précipitée par le chlorure de baryum : elle donne avec l'acétate de plomb et le bichlorure de mercure, des précipités rouge orangé ; avec

l'azotate d'argent, un précipité gélatineux, de couleur rouge orangé foncé, assez soluble dans l'eau, qui ne peut être lavé qu'avec difficulté.

Le *nitrophénate de baryte* $C^{12}H^4(AzO^4)O,BaO$ s'obtient en faisant bouillir de la baryte caustique avec un excès d'acide nitrophénique jusqu'à ce que l'excès de ce dernier se soit dégagé et en filtrant la liqueur : il se dépose par le refroidissement sous la forme de cristaux tabulaires, de couleur rouge écarlate.

Le *nitrophénate de strontiane* $C^{14}H^4(AzO^4)O,SrO + 3HO$, obtenu de la même manière, se dépose sous la forme de cristaux jaune orangé.

Le *sel de chaux* forme des aiguilles jaune orangé, ayant pour composition $C^{12}H^4(AzO^4)O,CaO + HO$, ou des tables $C^{12}H^4(AzO^4)O,CaO + 4HO$, qui prennent une couleur rouge en se déshydratant.

Le *sel de magnésie* s'obtient en faisant bouillir la magnésie caustique avec l'acide nitrophénique : il forme des cristaux aiguillés.

Les précipités qui se déposent en traitant les sels solubles d'acide nitrophénique par les sels de zinc, de cuivre et de plomb, se décomposent rapidement en laissant séparer de l'acide nitrophénique.

(MM. A. W. H. Hofmann, Fritzsche.)

La dissolution ammoniacale d'acide nitrophénique n'est attaquée que difficilement et lentement par l'hydrogène sulfuré; mais la réaction s'effectue avec rapidité lorsque l'acide est dissous dans la potasse ou dans la soude : il se sépare du soufre, et il se produit une substance encore mal connue.

ACIDE ISONITROPHÉNIQUE.

Dans la préparation de l'acide nitrophénique, il reste dans la cornue un résidu qui renferme un nouvel acide cristallin, l'acide isonitrophénique, possédant exactement la même composition que l'acide nitrophénique.

Cet acide s'obtient facilement en dissolvant 4 parties d'hydrate de phényle dans 100 parties d'eau, et ajoutant 5 parties d'acide azotique d'une densité de 1,510, qu'on a préalablement étendu de 20 parties d'eau. Après avoir distillé la moitié de cette liqueur, les parois de la cornue sont revêtues d'une masse résineuse d'un brun foncé, et l'on obtient une liqueur dont il se sépare par le refroidissement des gouttes oléagineuses d'acide isonitrophénique. Cette liqueur filtrée à chaud est additionnée de soude caustique en excès, qui dissout d'abord l'acide isonitrophénique séparé, et qui forme ensuite un précipité jaune cristallin d'isonitrophénate de soude.

Pour séparer l'acide isonitrophénique du sel de soude ainsi préparé, on dissout celui-ci dans l'eau à 40° et l'on ajoute à la solution de l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'elle ait perdu sa couleur jaune. Par le refroidissement, la liqueur se trouble d'abord et se remplit ensuite d'une masse d'aiguilles fines, qui constituent l'acide isonitrophénique. Ces aiguilles sont incolores et brillantes; elles sont très-solubles dans l'éther.

L'évaporation lente de la solution éthérée fournit des cristaux volumineux, d'un aspect gras, colorés en jaune rougeâtre, qui paraissent constituer une modification dimorphe de l'acide cristallisé en aiguilles incolores.

L'acide isonitrophénique se dissout très-facilement dans l'alcool; l'eau ajoutée à cette dissolution précipite l'acide isonitrophénique sous la forme d'un liquide dense, oléagineux. Cet acide entre en fusion à 110° lorsqu'on le chauffe à l'état sec. Sous l'eau, il fond déjà entre 40° et 50°; une fois fondu, il se maintient liquide à des températures bien plus basses.

L'acide isonitrophénique est sans odeur; sa saveur est douceâtre et suivie d'un arrière-goût brûlant. Il colore la salive en jaune; comme l'acide nitrophénique, il renferme $C^{12}H^5(AzO^4)O^2$.

L'acide isonitrophénique forme deux espèces de sels : des sels neutres et des sels acides.

Les *sels ammoniacaux neutre* et *acide* cristallisent en aiguilles jaunes.

L'*isonitrophénate de potasse neutre* $C^{12}H^4(AzO^4)KO^2 + 4Aq$ se dépose de la solution aqueuse en croûtes cristallines d'un jaune d'or. L'acide acétique, ajouté à une solution froide et concentrée de sel neutre, laisse déposer au bout de quelque temps des cristaux prismatiques.

L'*isonitrophénate de soude neutre* cristallise avec 8 équivalents d'eau. Il en perd 4 en s'effleurissant à l'air. 100 parties d'eau dissolvent 6,5 du sel cristallisé. La solution, traitée par l'acide acétique, laisse déposer de beaux prismes orangé jaune, renfermant 1 équivalent de sel neutre, 1 équivalent d'acide isonitrophénique et 4 équivalents d'eau.

Le *sel de baryte neutre* s'obtient en mélangeant des solutions chaudes de chlorure de baryum et d'isonitrophénate de soude. Le sel se dépose par le refroidissement en grandes tables rhomboïdales qui renferment 8 équivalents d'eau de cristallisation.

Le *sel acide*, préparé en dissolvant dans l'eau des équivalents égaux de sel neutre et d'acide, cristallise avec 4 équivalents d'eau.

Les *sels de strontiane et de chaux* sont préparés comme le sel de baryum.

Le *sel acide de chaux* forme des prismes fins, courts, aplatis, renfermant 8 équivalents d'eau.

Le *sel de magnésie* cristallise, par le refroidissement de sa solution chaude, en prismes longs et aplatis contenant 8 équivalents d'eau.

Une solution d'isonitrophénate de soude donne des précipités dans les sels de zinc, de cuivre et de plomb.

L'azotate d'argent, ajouté goutte à goutte à une solution froide d'isonitrophénate d'ammoniaque, forme un précipité qui se redissout, et un excès de réactif donne un précipité jaune clair, cristallin, qui constitue un isonitrophénate double d'argent et d'ammonium.

En versant, au contraire, la solution du sel ammoniacal dans l'azotate d'argent, on obtient un précipité rouge écarlate, très-volumineux, qui se

convertit en prismes orangés dans la liqueur même où il s'est formé. Ces cristaux constituent le sel d'argent neutre :

$$C^{12}H^4(AzO^4)AgO^2 + 2Aq.$$

Le mélange des dissolutions chaudes des deux sels avec un excès d'azotate d'argent laisse déposer un magnifique sel, cristallisé en aiguilles pourpres, qui est une combinaison de 5 équivalents de sel neutre d'argent avec 1 équivalent d'acide isonitrophénique.

Ce sel s'obtient également en ajoutant un excès d'azotate d'argent à une solution d'isonitrophénate acide de soude concentrée et chauffée à 50°.

Il existe aussi un isonitrophénate acide, renfermant pour 1 équivalent d'argent 2 équivalents d'acide et 2 équivalents d'eau.

L'*éther isonitrophénique*, préparé par double décomposition au moyen de l'iodure d'éthyle et du sel d'argent, cristallise en prismes incolores, très-solubles dans l'éther et doués d'une odeur aromatique.

(M. FRITZSCHE.)

ACIDE PHÉNIQUE BINITRÉ. $C^{12}H^3(AzO^4)^2O,HO$.

Cet acide a été étudié sous le nom d'*acide nitrophénésique*.

L'acide nitrophénésique cristallise en prismes droits à base rectangulaire, de couleur blonde, fusibles à 104°, insolubles dans l'eau froide, peu solubles dans l'eau bouillante, très-solubles dans l'alcool et l'éther. Ces cristaux détonent lorsqu'on les chauffe brusquement. Ils brûlent avec une flamme rouge fuligineuse.

Le brôme convertit l'acide nitrophénésique en un *acide nitrobromophénésique* $C^{12}H^2Br(AzO^4)^2O,HO$, jaune, cristallin, qui forme avec les bases de beaux sels jaunes ou orangés.

L'acide azotique le transforme en acide carbazotique.

Sous l'influence d'une dissolution bouillante de sulfhydrate d'ammoniaque, l'acide nitrophénésique se change en un acide *dinitrodiphénamique* $C^{24}H^{12}(AzO^4)^2Az^2O^4$, qui cristallise en aiguilles hexagonales d'un brun noirâtre. (MM. LAURENT et GERHARDT.)

L'acide nitrophénésique se produit quand on fait réagir l'acide azotique sur l'acide phénique.

L'huile de goudron de houille, contenant beaucoup d'acide phénique, peut servir à préparer l'acide nitrophénésique. On verse par petites portions à la fois 10 parties d'acide azotique sur 12 parties d'huile de goudron de houille. L'attaque se fait avec violence, et il se forme une matière résineuse, d'un brun rougeâtre. Après avoir lavé cette substance avec un peu d'eau, on la traite par une dissolution bouillante d'ammoniaque, et l'on filtre rapidement. La liqueur dépose du nitrophénésate d'ammoniaque par le refroidissement. Ce sel, soumis à des cristallisations successives, donne de l'acide nitrophénésique pur lorsqu'on le décom-

pose par un acide. 1000 grammes d'huile de goudron de houille fournissent 200 grammes de nitrophénésate d'ammoniaque.

(M. LAURENT.)

Nitrophénésates. — Les nitrophénésates sont jaunes ou orangés, presque tous solubles dans l'eau et cristallisables. Chauffés en vase clos, ils se décomposent avec dégagement de lumière.

Voici les formules des nitrophénésates les plus connus :

Nitrophénésate de potasse.....	$KO,C^{12}H^3(AzO^4)^2O,HO$.
Nitrophénésate de baryte.....	$BaO,C^{12}H^3(AzO^4)^2O,5HO$.
Nitrophénésate basique de plomb.	$2PbO,C^{12}H^3(AzO^4)^2O,4HO$.

ACIDE DINITRODIPHÉNAMIQUE. $C^{24}H^{12}(AzO^4)^2Az^2O^4$.

L'acide dinitrodiphénamique est préparé en chauffant légèrement le dinitrophénate d'ammoniaque avec une dissolution de sulfure d'ammonium : il se produit au bout de quelques instants une vive réaction; la liqueur presque noire laisse déposer, par le refroidissement, de gros cristaux brun noirâtre. Pour obtenir la nouvelle combinaison à l'état pur, on décompose presque complétement le sulfure d'ammonium par l'acide acétique; on chauffe jusqu'à l'ébullition; on filtre pour enlever le soufre qui s'est séparé; on fait cristalliser, et l'on purifie le produit par plusieurs cristallisations successives dans l'eau.

L'acide dinitrodiphénamique ainsi obtenu cristallise en aiguilles d'un brun noirâtre, qui ont pour composition $C^{24}H^{12}(AzO^4)^2Az^2O^4+4HO$. L'eau de cristallisation se dégage entre 100° et 110°.

L'acide dinitrodiphénamique est peu soluble dans l'eau froide, soluble dans l'alcool et dans l'éther : par l'action de la chaleur, il perd d'abord son eau de cristallisation ; il fond ensuite, donne quelques cristaux incolores et une huile brune, et laisse un résidu de charbon. Il produit avec l'ammoniaque une dissolution rouge foncée qui laisse complétement dégager l'ammoniaque par l'évaporation. Il forme avec la potasse une dissolution rouge brunâtre foncé qui laisse déposer, par l'évaporation spontanée, des cristaux d'un sel de potasse ayant pour formule $C^{24}H^{11}(AzO^4)^2AzO^3,KO$.

La dissolution de dinitrodiphénamate d'ammoniaque donne, avec l'acétate de baryte, des cristaux aiguillés rouge brun, peu solubles; avec les sels de potasse, de petites aiguilles qui ne se séparent qu'au bout de quelque temps; avec l'acétate de plomb, un précipité jaune orangé foncé ; avec l'acétate de cuivre, un précipité jaune verdâtre ; avec l'azotate d'argent, un précipité jaune brunâtre foncé. (LAURENT et GERHARDT.)

ACTION DE L'ACIDE AZOTEUX SUR L'ACIDE DINITRODIPHÉNAMIQUE.

DIAZONITROPHÉNOL.

Le diazonitrophénol $C^{12}H^3Az^3O^6$ s'obtient en faisant passer un courant

d'acide azoteux dans une dissolution éthérée d'acide dinitrodiphénamique. Le diazonitrophénol se sépare sous la forme d'une masse grenue, jaune brunâtre, qui s'obtient encore sous la même forme en la faisant cristalliser de nouveau dans l'alcool.

Le diazonitrophénol est soluble dans l'alcool, peu soluble dans l'eau chaude, qui le décompose partiellement : il donne une poudre jaune clair, qui se colore en rouge par l'exposition à la lumière ; il détone avec force à une température de 100° ; il se dissout à froid dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique sans se décomposer ; l'acide azotique concentré bouillant le transforme en une substance qui se sépare sous forme de flocons jaunes par l'addition de l'eau. Lorsque, après avoir ajouté du carbonate de potasse à une dissolution alcoolique de diazonitrophénol, on chauffe légèrement, il se dégage du gaz azote, et le résidu qui reste après l'évaporation de l'alcool donne, par l'action des acides, un précipité amorphe, de couleur brun rouge, ayant pour composition $C^{12}H^{5}AzO^{6}$, mais différent de l'acide nitrophénique et de l'acide isonitrophénique. (M. Griess.)

ACIDE PHÉNIQUE TRINITRÉ, ACIDE CARBAZOTIQUE.

$C^{12}H^{2}Az^{3}O^{13},HO = C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}O,HO.$

C^{12}	900,00		31,44
H^{2}	25,00		0,87
Az^{3}	525,00		18,34
O^{13}	1300,00		45,41
HO	112,50		3,94
	2862,50		100,00

Cet acide a reçu successivement les noms d'*acide trinitrophénique*, d'*acide nitrophénisique*, d'*acide phénique trinitrique*, d'*acide carbazotique*, d'*acide picrique*, d'*acide nitropicrique*, d'*amer de Welter*, etc. Nous le désignerons sous le nom d'*acide carbazotique*.

L'acide carbazotique se forme dans un grand nombre de circonstances : on l'obtient en faisant réagir l'acide azotique sur la fibrine, la soie, l'indigo, la salicine, la coumarine, sur un grand nombre de produits pyrogénés, etc.

Laurent a démontré le premier que l'acide carbazotique dérive d'une manière très-simple de l'acide phénique, et qu'il peut être considéré comme de l'acide phénique dans lequel 3 équivalents d'hydrogène sont remplacés par 3 équivalents d'acide hypoazotique ; aussi a-t-il proposé de donner à cet acide le nom d'*acide trinitrophénique* ou *nitrophénisique*, et de le représenter par la formule $C^{12}H^{2}(AzO^{4})^{3}O,HO$.

Propriétés. — L'acide carbazotique cristallise en lamelles rectangulaires, de couleur jaune, ou en prismes droits à six pans, dont les bases

sont remplacées par les sommets d'un octaèdre à base rhombe. Ces cristaux ont une saveur acide et amère; ils sont solubles dans l'eau, l'alcool, l'éther; leur dissolution aqueuse jaunit la peau et les tissus.

Lorsqu'on soumet l'acide carbazotique à l'action d'une chaleur convenablement ménagée, il se volatilise en partie; mais quand on le chauffe brusquement, il détone.

Le brôme, l'iode, l'acide azotique, l'acide sulfurique, n'agissent pas sur l'acide carbazotique.

Le chlore, ou un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, convertissent l'acide carbazotique en chloranile.

Sous l'influence d'une dissolution bouillante d'hypochlorite de chaux, l'acide carbazotique se change en chloropicrine.

L'acide carbazotique forme avec les hydrogènes carbonés, et notamment avec la benzine et la naphtaline, des combinaisons bien déterminées, qui ont pour formule $C^{12}H^4(AzO^4)^3O^2 + C^{12}H^6$ et $C^{12}H^4(AzO^4)^3O^2 + C^{28}H^{10}$.

(M. Fritzsche.)

Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution alcoolique d'acide carbazotique, il se produit un nouvel acide qui a reçu le nom d'*acide picramique* ou *dinitrophénamique*.

L'acide picramique $C^{12}H^4(AzO^4)^2O,HO$ présente l'aspect d'aiguilles brillantes d'un rouge grenat; il est soluble dans l'alcool, dans l'éther, insoluble dans l'eau, et forme avec les bases des sels rouges cristallisables.

(M. Girard.)

Préparation. — La préparation de l'acide carbazotique est très-simple: il suffit de traiter la salicine ou l'huile de goudron de houille par 7 ou 8 parties d'acide azotique, de chauffer jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus de vapeurs rutilantes, et de laisser refroidir ensuite la liqueur, pour obtenir de grandes quantités d'acide carbazotique.

L'acide carbazotique est employé dans l'industrie comme matière colorante. Il communique aux étoffes de soie ou de laine une teinte très-belle et très-solide, qui peut varier du jaune-paille à la nuance du maïs.

Le prix de la teinture à l'acide carbazotique est très-modéré, car il ne faut pas plus d'un gramme d'acide pour teindre en jaune-paille un kilogramme de soie.

On se sert, dans les recherches de chimie analytique, de l'acide carbazotique pour caractériser les sels de potasse. Cet acide forme dans les sels de potasse un précipité cristallin de couleur jaune.

CARBAZOTATES.

Les carbazotates cristallisent avec facilité; leur saveur est amère; lorsqu'on les chauffe brusquement, ils fusent; le carbazotate de plomb peut même détoner par le choc; les carbazotates de mercure et d'argent brûlent en répandant une vive lumière : le carbazotate de potasse est remarquable par son peu de solubilité dans l'eau.

Nous avons réuni dans le tableau suivant les formules des principaux carbazotates :

Carbazotate de potasse.....	$KO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O$.
Carbazotate d'ammoniaque...	$AzH^3,HO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O$.
Carbazotate de baryte.....	$BaO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O,5HO$.
Carbazotate de strontiane...	$StO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O,5HO$.
Carbazotate de zinc.....	$ZnO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O,7HO$.
Carbazotate de cobalt.....	$CoO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O,5HO$.
Carbazotate de nickel.....	$NiO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O,8HO$.
Carbazotates de plomb.....	$PbO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O,HO$. $2PbO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O,HO$. $3PbO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O,3HO$. $5PbO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O$.
Carbazotates de cuivre.....	$CuO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O,5HO$.
Carbazotates d'argent.....	$AgO,C^{12}H^2(AzO^4)^3O$.

ACTION DU CYANURE DE POTASSIUM SUR L'ACIDE TRINITROPHÉNIQUE.

ACIDE ISOPURPURIQUE. — ACIDE PICROCYANIQUE.

Des dissolutions chaudes concentrées d'acide trinitrophénique et de cyanure de potassium donnent, par leur mélange, une liqueur qui prend immédiatement une coloration rouge de sang très-intense et se remplit de cristaux fins et de couleur foncée.

Le produit ainsi obtenu, *l'isopurpurate de potasse*, dégage une forte odeur d'acide cyanhydrique et d'ammoniaque, et se prend par le refroidissement en une bouillie épaisse. Cette bouillie, filtrée, donne une masse cristalline de la couleur du bronze qui se dissout facilement dans l'eau. Par le refroidissement, la solution filtrée se recouvre d'une croûte cristalline d'un vert métallique, et laisse déposer de petits cristaux brun-rouge, qui paraissent verts par réflexion. L'isopurpurate de potasse, chauffé sur du platine, détone avec violence et avec un faible dégagement de lumière. La décomposition commence à environ 215°. Elle a lieu à la température ordinaire sous l'influence de l'acide sulfurique concentré. La solution du sel est précipitée par les sels d'argent, de plomb, de mercure et de baryte. Une solution concentrée de carbonate de potasse en précipite de l'isopurpurate de potasse devenu insoluble.

L'*isopurpurate de soude* se forme par la réaction du cyanure de sodium sur l'acide picrique. Ce sel est beaucoup plus soluble que le sel de potasse.

L'*isopurpurate d'ammoniaque*, $C^{16}H^4Az^5O^{11},AzH^3,HO$, se précipite lorsqu'on mélange une solution concentrée du sel de potasse avec du sel ammoniac. Il se dissout dans l'eau bouillante avec une magnifique couleur pourpre. Chauffé sur une lame de platine, il brûle instantanément comme la poudre.

L'*isopurpurate de baryte*, $C^{16}H^4Az^5O^{11},BaO$, préparé en mélangeant des solutions d'isopurpurate de potasse et de chlorure de baryum, forme un précipité presque rouge cinabre, soluble dans l'eau bouillante.

L'*isopurpurate de chaux*, $C^{16}H^4Az^5O^{11},CaO + 3Aq$, prend naissance par double décomposition comme le sel précédent. Il se dépose au bout de vingt-quatre heures sous forme de belles aiguilles vertes, offrant l'éclat métallique. Ces cristaux appartiennent au système du prisme rhomboïdal.

Les *isopurpurates d'argent* et *de plomb* sont insolubles dans l'eau. Ils se préparent par double décomposition; ils sont anhydres et offrent une composition analogue à celle des sels précédents.

L'acide isopurpurique paraît être bibasique, mais il est difficile de préparer des isopurpurates neutres. Lorsqu'on ajoute de la potasse à une solution d'isopurpurate de potasse, la liqueur prend une magnifique couleur violet foncé, et il se précipite une substance très-colorée, qui constitue probablement le sel neutre, mais qui s'altère très-rapidement.

Il en est de même avec les sels de baryte et d'ammoniaque.

En mélangeant une solution d'isopurpurate de potasse avec de l'azotate d'argent ammoniacal, il se forme un précipité brun violet, gélatineux, formant un sel très-basique.

La formation de l'acide isopurpurique s'explique très-aisément à l'aide de l'équation suivante :

$$C^{12}H^3Az^3O^{14} + 3(C^2AzH) + 2HO = C^{16}H^5Az^5O^{12} + C^2O^4 + AzH^3.$$

Il paraît renfermer 2 équivalents d'azote sous forme d'acide hypoazotique. (M. Hlasiwetz.)

Le produit qui résulte de la réaction du cyanure de potassium sur l'acide trinitrophénique paraît, du reste, varier suivant la concentration de la dissolution de cyanure de potassium.

Si l'on mélange une dissolution étendue de cyanure de potassium avec une dissolution de trinitrophénate de soude, la liqueur se colore au bout de quelque temps en rouge et laisse déposer au bout de douze heures un précipité rouge volumineux, formé d'aiguilles microscopiques. Ces cristaux sont insolubles dans une dissolution de cyanure de potassium; mais ils sont solubles dans l'eau pure, surtout avec l'aide de la chaleur, et la dissolution laisse déposer, par le refroidissement, des cristaux vert foncé. Ces cristaux constituent le sel de potasse d'un acide particulier, *l'acide picrocyanique*, qui a pour formule $C^{16}H^3Az^5O^{10}$, mais qui n'a pas pu être isolé. (M. A. Baeyer.)

ACTION DE L'ACIDE AZOTEUX SUR L'ACIDE PICRAMIQUE (DINITROPHÉNAMIQUE).

DIAZODINITROPHÉNOL.

Le diazodinitrophénol s'obtient en faisant passer un courant d'acide

azoteux dans une dissolution alcoolique d'acide picramique : la liqueur rouge prend une couleur jaune et laisse déposer des cristaux de diazodinitrophénol de couleur jaune, variant du jaune laiton au jaune d'or. Ces cristaux sont peu solubles dans l'alcool et dans l'éther; ils présentent une saveur légèrement amère et détonent à une haute température avec une vive explosion.

Le diazodinitrophénol ne fait subir aucune modification aux couleurs végétales; il se dissout dans les acides minéraux sans subir aucune modification; il n'est décomposé par l'acide sulfurique fumant qu'avec l'aide de la chaleur. Le gaz chlore sec n'exerce aucune action sur le diazodinitrophénol. Ce composé, qui est peu soluble dans l'eau, est décomposé par une longue ébullition avec ce liquide; il se produit une petite quantité d'une matière résineuse et une substance rouge brunâtre, non cristallisable, soluble dans l'alcool, dans l'éther et dans les alcalis.

(M. Griess.)

ACIDE DINITROCHLOROPHÉNIQUE. $C^{12}H^{3}(AzO^{4})^{2}ClO^{2}$.

L'acide dinitrochlorophénique s'obtient de la manière suivante :

On fait passer, pendant quinze heures, un courant de chlore dans 500 grammes environ d'acide phénique, en évitant qu'il ne se produise une trop forte élévation de température, et l'on traite le produit par 3 parties d'acide azotique de concentration ordinaire : on obtient ainsi une masse rouge, oléagineuse, composée en grande partie d'*acide dinitrochlorophénique*. On lave cette masse avec de l'eau pour lui enlever l'excès d'acide azotique et l'acide oxalique qui s'est produit; on y ajoute une dissolution d'ammoniaque; on dissout dans l'eau chaude la bouillie cristalline ainsi obtenue, qui est formée surtout de dinitrochlorophénate d'ammoniaque; on filtre rapidement; on fait cristalliser de nouveau les aiguilles jaunes qui se déposent par le refroidissement de la liqueur filtrée, et, après avoir dissous dans l'eau bouillante le sel ammoniacal ainsi purifié, on le décompose par l'acide azotique étendu. L'acide dinitrochlorophénique se précipite alors presque complétement sous forme de lames jaune clair. Ces cristaux sont anhydres, peu solubles dans l'eau chaude, et se séparent presque entièrement de la dissolution sous forme de lames jaunes.

L'acide dinitrochlorophénique est soluble dans l'alcool et dans l'éther; il se dissout abondamment, avec l'aide de la chaleur, dans l'acide chlorhydrique, l'acide azotique et l'acide sulfurique; il fond à 103° et la masse fondue ne se solidifie de nouveau qu'à 95°; il peut se sublimer sans se décomposer; il présente, comme l'acide trinitrophénique, une saveur très-amère, et colore également la peau en jaune.

En même temps que l'acide dinitrochlorophénique, il s'en produit encore un autre dont le sel ammoniacal reste dans l'eau mère après la cristallisation du dinitrochlorophénate; ce second acide se sépare de la dissolution chaude du sel ammoniacal sous la forme d'une huile épaisse

qui se solidifie ultérieurement. L'acide dinitrochlorophénique est fusible et se transforme par l'action du sulfure d'ammonium en un acide amidé, l'*acide nitrochlorophénamique*.

Les *dinitrochlorophénates* sont peu solubles dans l'eau; ils se déposent, par le refroidissement de leur dissolution aqueuse préparée à chaud, sous la forme de cristaux rouges ou jaunes; ils détonent par l'action de la chaleur.

Le *dinitrochlorophénate d'ammoniaque*, $C^{12}H^2(AzO^4)^2ClO,AzH^3,HO$, cristallise en aiguilles jaunes, qui paraissent vertes.

Le *sel de baryte*, obtenu en faisant bouillir avec du carbonate de soude une dissolution d'acide dinitrochlorophénique, cristallise en aiguilles jaunes qui, desséchées dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, prennent une coloration rouge et peuvent alors être représentées par la formule, $C^{12}H^2(AzO^4)^2ClO,BaO + HO$: l'équivalent d'eau que ce sel contient encore, se dégage à 110° : les cristaux reprennent leur couleur jaune par l'action de l'air.

Le *sel d'argent* se sépare lorsqu'on ajoute de l'azotate d'argent à une dissolution concentrée du sel ammoniacal : ses cristaux sont rouge cramoisi.

Le *sel de potasse* forme des aiguilles jaune orangé. (M. Griess.)

ACIDE NITROCHLOROPHÉNAMIQUE. $C^{12}H^5Az^2ClO^6 = C^{12}H^3(AzO^4)(AzH^2)ClO^2$.

L'acide nitrochlorophénamique s'obtient en traitant l'acide dinitrochlorophénique ou son sel ammoniacal par une dissolution de sulfure d'ammonium à une température très-peu élevée : la liqueur prend une coloration rouge de sang en laissant séparer du soufre : on la filtre pour en séparer le soufre; on concentre la liqueur filtrée et on la traite par l'acide acétique qui en précipite presque complétement l'*acide nitrochlorophénamique*. Ce dernier, purifié par cristallisation dans l'eau chaude et desséché à 100°, peut être représenté par la formule :

$$C^{12}H^5AzO^2ClO^6.$$

Desséché à la température ordinaire, il retient encore un équivalent d'eau, qu'il perd à 100° en prenant une coloration rouge écarlate. Il possède une saveur d'abord douceâtre, puis amère : il n'est que peu soluble dans l'eau, même avec l'aide de la chaleur; mais il est soluble dans l'alcool et dans l'éther, et se dissout même à froid dans l'acide sulfurique et l'acide chlorhydrique : il est décomposé à chaud par l'acide azotique concentré; il fond vers 160° et repasse de nouveau à l'état solide, par le refroidissement, vers 140°, en donnant une masse brune cristalline; lorsqu'on veut le sublimer, il se décompose en partie.

Les combinaisons qu'il forme avec les bases alcalines et alcalino-terreuses sont solubles dans l'eau; les combinaisons qu'il forme avec les métaux proprement dits sont insolubles. Ces combinaisons salines sont,

pour la plupart, colorées en jaune ou en brun rouge et détonent par l'action de la chaleur.

Le *nitrochlorophénate d'ammoniaque* se sépare de la dissolution de l'acide dans une solution d'ammoniaque en cristaux jaune rougeâtre, ayant pour formule $C^{12}H^4Az^2ClO^5,AzH^3,HO$: la dissolution aqueuse de ce sel, qui est d'une couleur rouge de sang, et le sel lui-même, perdent de l'ammoniaque par l'évaporation, même dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique.

La dissolution de nitrochlorophénate d'ammoniaque laisse précipiter, par l'action de l'acétate de plomb, un sel de plomb de couleur rouge brun; du sulfate de cuivre, un sel de cuivre de couleur vert jaunâtre; du bichlorure de mercure, un sel de mercure de couleur jaunâtre; de l'azotate d'argent, un sel d'argent de couleur brun rouge.

Le sel de baryte forme des cristaux brun rouge, solubles dans l'eau.

(M. GRIESS.)

ACTION DE L'ACIDE AZOTEUX SUR L'ACIDE NITROCHLORO-PHÉNAMIQUE.

DIAZONITROCHLOROPHÉNOL.

Le diazonitrochlorophénol s'obtient en faisant passer un courant rapide d'acide azoteux dans une dissolution alcoolique d'acide nitrochlorophénamique un peu chaude. Par une nouvelle cristallisation dans l'alcool, on obtient le diazonitrochlorophénol sous la forme de gros cristaux prismatiques de couleur rouge. Ces cristaux sont peu solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther : ils se dissolvent dans l'acide sulfurique, et l'acide se sépare de cette dissolution, par l'addition de l'eau, en cristaux allongés. Les cristaux de diazonitrochlorophénol se dissolvent dans les acides sans se décomposer : ils donnent une poudre jaune qui devient rouge lorsqu'on l'expose à la lumière.

Le diazonitrochlorophénol, traité par une dissolution alcoolique d'une base alcaline, laisse dégager du gaz bioxyde d'azote, et se transforme en acide nitrochlorophénique.

(M. GRIESS.)

ACIDE PHÉNIQUE NITROBICHLORÉ. $C^{12}H^2Cl^2(AzO^4),HO$.

Cet acide est jaune, peu soluble dans l'eau, assez soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther; chauffé brusquement en vase clos, il se décompose avec dégagement de lumière. Il cristallise en prismes obliques à base rhombe.

Pour l'obtenir, on fait agir successivement du chlore et de l'acide azotique sur de l'huile de goudron de houille, puis on porte la liqueur à l'ébullition après l'avoir mélangée avec de l'ammoniaque. Cette base forme un sel soluble avec l'acide phénique nitrobichloré. En décomposant ce sel par un acide, on met en liberté l'acide phénique nitrobichloré.

(MM. LAURENT et DELBOS.)

CHLOROPICRINE. $C^2Cl^3AzO^4$.

Cette substance est huileuse, volatile, incolore et transparente, d'une densité égale à 1,665. Son odeur est très-pénétrante. Chauffée avec du potassium, elle se décompose avec détonation. Elle bout à 120° et n'est pas inflammable ; elle est presque insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther.

La chloropicrine se prépare en soumettant à la distillation un mélange d'acide carbazotique et d'hypochlorite de chaux.

CHLORURE DE PHÉNYLE. $C^{12}H^5Cl$.

C^{12}	900,00		64,02
H^5	62,50		4,44
Cl	443,20		31,54
	1405,70		100,00

Le chlorure de phényle est oléagineux et très-dense. Il bout à une température élevée en se décomposant. On l'obtient en versant du perchlorure de phosphore sur l'acide phénique.

L'action du perchlorure de phosphore sur l'acide phénique binitré donne le *chlorure de phényle binitré* $C^{12}H^3(AzO^4)^2Cl$, qui est cristallisable.

(Laurent et Gerhardt.)

ÉTHER PHÉNIQUE. — SALITHOL. — $C^{16}H^{10}O^2 = C^4H^5O,C^{12}H^5O$.

C^{16}	1200,00		78,68
H^{10}	125,00		8,19
O^2	200,00		13,13
	1525,00		100,00

Le salithol a été découvert par M. Cahours et étudié par M. Baly. M. Cahours considère ce corps comme l'*éther phénique*, l'anisol étant, suivant ce chimiste, l'éther phénométhylique.

Le salithol est incolore, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, d'une odeur aromatique agréable. Son point d'ébullition est à 173°. La potasse caustique ne lui fait éprouver aucune altération à froid, ni à chaud : l'acide sulfurique fumant le dissout en formant un acide double qui donne, avec le baryte, un sel soluble et cristallisable. Le chlore agit vivement sur le salithol, dégage de l'acide chlorhydrique et produit une masse visqueuse qui a de la tendance à cristalliser.

Le brome forme avec le salithol trois composés :

Le salithol monobromé.	$C^4H^5O,C^{12}H^4BrO$.
Le salithol bibromé.	$C^4H^5O,C^{12}H^3Br^2O$.
Le salithol tribromé ...	$C^4H^5O,C^{12}H^2Br^3O$.

Quand on traite à froid le salithol par son volume d'acide azotique, il

se convertit en une huile brune qui est du *salithol nitré*. Ce corps est fort peu stable.

Sous l'influence de l'acide azotique monohydraté et bouillant, le salithol se change en *salithol binitré* ou *phénéthol binitré* $C^{16}H^{8}(AzO^{4})^{2}O^{2}$.

En faisant passer un courant d'acide sulfhydrique et un courant de gaz ammoniac dans une dissolution alcoolique de salithol binitré, on donne naissance à une base, la *phénéthidine nitrée* $C^{16}H^{10}Az^{2}O^{6}$. Cette base présente l'aspect d'aiguilles brillantes, de couleur brune. Elle forme des sels cristallisables avec les acides chlorhydrique, azotique et sulfurique.

Le produit de l'action exercée par l'acide carbazotique sur l'alcool peut être considéré comme étant du *salithol trinitré*.

Le salithol trinitré cristallise en paillettes jaunâtres, fusibles à 94°, et solubles dans l'alcool. Pour l'obtenir, on maintient en ébullition pendant quelques heures une dissolution d'acide carbazotique dans l'alcool additionné d'une petite quantité d'acide sulfurique, et l'on verse ensuite de l'ammoniaque dans la liqueur. (M. MITSCHERLICH.)

Le salithol se prépare en distillant la combinaison que forme l'éther salicylique avec la baryte. On le purifie en le lavant avec une eau alcaline, et en le rectifiant après l'avoir desséché sur du chlorure de calcium.

PHÉNAMYLOL. — ÉTHER PHÉNAMYLIQUE. $C^{22}H^{16}O^{2} = C^{10}H^{11}O,C^{12}H^{5}O$.

C^{22}	1650,00		80,50
H^{16}	200,00		9,75
O^{2}	200,00		9,75
	2050,00		100,00

Cet éther est huileux, limpide, incolore, plus léger que l'eau, d'une odeur agréable. Il bout à 225° environ.

L'éther phénamylique forme avec l'acide sulfurique un acide double qui produit avec la baryte un sel cristallisable.

L'acide azotique concentré attaque vivement l'éther phénamylique, et le convertit en une huile jaunâtre, très-dense, qui, sous l'influence du sulfhydrate d'ammoniaque, se change en une base cristallisable, *l'amyl-nitrophénidine*. (M. CAHOURS.)

CRÉSYLOL. — ALCOOL CRÉSYLIQUE.

La créosote du goudron de houille renferme, indépendamment de l'hydrate de phényle $C^{12}H^{6}O^{2}$, bouillant à 187°, un nouvel alcool, le *crésylol* ou *hydrate de crésyle* $C^{14}H^{8}O^{2}$, qui peut être isolé en soumettant à la distillation fractionnée la partie de la créosote qui passe entre 200° et 220°.

Il se forme ainsi un liquide incolore, bouillant à 203°, qui se convertit, au contact de l'acide azotique froid, en *acide trinitrocrésylique*

$$C^{14}H^{5}(AzO^{4})^{3}O^{2}.$$

Sous l'influence du perchlorure de phosphore, l'hydrate de crésyle se transforme en *chlorure de crésyle*, homologue avec le chlorure de phényle.

L'alcool crésylique se retrouve dans le goudron de bois en recueillant à part ce qui passe entre 150° et 220° dans la distillation de ce produit.

Le liquide obtenu est traité par une solution moyennement concentrée de soude caustique qui dissout les alcools. Après les avoir séparés de la lessive alcaline par l'acide sulfurique étendu, on répète le même traitement jusqu'à ce que le produit obtenu se dissolve complétement dans la soude, en formant une solution limpide. Il est ensuite lavé à l'eau, desséché, puis soumis à la distillation fractionnée. Le produit passant à 187° est de l'alcool phénylique ; le produit passant à 203° est de l'alcool crésylique.

L'alcool crésylique se dissout dans l'ammoniaque presque aussi facilement que l'hydrate de phényle. Il se dissout en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther ; un copeau de bois de pin qui en est imprégné, et qui est mouillé ensuite avec de l'acide chlorhydrique, se colore en bleu à la lumière solaire. L'acide azotique l'attaque vivement à froid et à chaud, et le convertit en une substance brune, incristallisable. Le potassium et le sodium en dégagent de l'hydrogène à une douce chaleur, en formant une combinaison cristalline, déliquescente. Dans l'acide sulfurique, l'hydrate de crésyle se dissout en produisant une coloration rouge et en formant de l'*acide sulfocrésylique*. A 60°, la transformation est complète au bout de vingt-quatre heures ; la masse se dissout alors entièrement dans l'eau ; saturée par le carbonate de plomb, cette solution fournit un sel de plomb soluble, se desséchant, par l'évaporation, en une masse amorphe. Le *sulfocrésylate de plomb* renferme $C^{14}H^{7}S^{2}O^{7},PbO$.

Le *sel de baryte* $C^{14}H^{7}S^{2}O^{7},BaO$ constitue, comme le précédent, une masse amorphe.

Acide mononitrocrésylique. $C^{14}H^{7}(AzO^{4})O^{2}$. — Cet acide se prépare en chauffant à 60° ou 70° une solution aqueuse d'hydrate de crésyle, et en y ajoutant ensuite, avec précaution, de l'acide azotique très-étendu. La liqueur, d'abord incolore, devient brune, prend une odeur aromatique, et laisse déposer bientôt des gouttes oléagineuses d'acide mononitrocrésylique. Ce corps constitue un liquide jaune brun, soluble dans l'alcool ; il est sans odeur, d'une saveur amère, et colore la peau en jaune.

Acide dinitrocrésylique. $C^{14}H^{6}(AzO^{4})^{2}O^{2}$. — Ce corps s'obtient en ajoutant une petite quantité d'acide azotique étendu de son volume d'eau

à de l'acide sulfocrésylique dissous dans cinq ou six fois son volume d'eau ; on chauffe ; par le refroidissement, il se sépare une substance résineuse. On décante la liqueur brune et on la porte à l'ébullition, en ajoutant de nouveau de l'acide azotique étendu ; par le refroidissement, il se sépare une huile jaune qui constitue l'acide dinitrocrésylique. Ce corps se décompose par la chaleur avec explosion ; il se combine avec l'ammoniaque, en formant un sel difficilement cristallisable.

Acide trinitrocrésylique. $C^{14}H^{5}(AzO^{4})^{3}O^{2}$. — Cette combinaison a été obtenue en traitant l'alcool crésylique, à une basse température, par l'acide azotique concentré. (M. FAIRLIE.)

Cette préparation réussit mieux en chauffant une solution étendue d'acide sulfocrésylique avec une petite quantité d'acide azotique, en séparant par le filtre le corps résineux formé et en traitant de nouveau la liqueur par l'acide azotique. La combinaison qui se sépare ainsi, se transforme, par l'évaporation au sein de la liqueur acide, en acide trinitrocrésylique. Ce produit est purifié par l'alcool ; il se sépare de sa dissolution alcoolique en aiguilles jaunes ; il exige, pour se dissoudre, 449 parties d'eau à 20°, et 123 parties d'eau bouillante.

L'acide trinitrocrésylique se dissout aussi dans l'alcool et dans l'éther ; la solution aqueuse rougit le tournesol ; la soie et la laine s'y teignent en jaune. Les cristaux, chauffés au-dessus de 100°, fondent en une huile jaune qui se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline. A une température plus élevée, l'acide trinitrocrésylique se décompose en fusant. Chauffé avec du chlorure de chaux ou avec un mélange d'acide chlorhydrique et de chlorate de potasse, il dégage l'odeur de la chloropicrine.

Trinitrocrésylate d'ammoniaque. $C^{14}H^{4}(AzO^{4})^{3}(AzH^{4})O^{2}$. — Ce composé se présente sous la forme d'aiguilles jaunes, plus solubles dans l'eau que dans l'alcool.

Trinitrocrésylate de potasse. $C^{14}H^{4}(AzO^{4})^{3}KO^{2}$. — Ce corps, préparé en saturant l'acide par le carbonate de potasse, constitue de petites aiguilles très-solubles, qui détonent fortement lorsqu'on les chauffe. (M. DUCLOS.)

THYMOL. $C^{20}H^{14}O^{2}$.

A côté du phénol et du crésylol, nous placerons la matière solide, le thymol, qui est renfermée dans l'essence de thym et qui en constitue près de la moitié.

La formule chimique $C^{20}H^{14}O^{2}$ de ce stéaroptène ne diffère de celle du camphre du Japon que par 2 équivalents d'hydrogène en moins : ce corps est donc isomère de l'alcool cuminique et homologue de l'acide phénique. Ses caractères chimiques le rapprochent en effet beaucoup de ce dernier corps.

On obtient facilement le thymol à l'état de pureté en l'exprimant à plusieurs reprises dans du papier buvard et en le faisant ensuite cristalliser dans l'alcool. Il se présente alors sous la forme de tables rhomboïdales transparentes, striées parallèlement aux côtés qui se réunissent souvent de manière à simuler des hexagones irréguliers.

Le thymol a une odeur douce, bien distincte de l'odeur de l'essence, une saveur très-piquante et poivrée. Il fond à 44° et bout à 230°.

Traité par l'acide sulfurique, il donne naissance à l'*acide sulfothymique* $C^{20}H^{14}S^2O^8$, composé analogue à l'acide sulfovinique.

Lorsqu'on dissout le thymol dans l'acide acétique et lorsque, après avoir ajouté au mélange de l'acide sulfurique concentré, renfermant un peu d'acide sulfurique fumant, on chauffe à une faible chaleur, on obtient de l'*acide sulfacétothymique* $C^{24}H^{15}S^2O^9$,HO.

Soumis à l'action directe de l'acide azotique faible ou concentré, le thymol éprouve une profonde décomposition et donne naissance à de l'acide oxalique et à des produits résineux. Mais si l'on verse goutte à goutte de l'acide azotique dans une dissolution aqueuse d'acide sulfothymique, ou d'un sulfothymate, on obtient une huile rougeâtre qui ne tarde pas à se solidifier, et qui est du *thymol binitré*. Ce thymol binitré, soumis convenablement à l'action ultérieure de l'acide azotique très-concentré, passe à l'état de *thymol trinitré*.

Une dissolution aqueuse de potasse ou de soude dissout le thymol, et donne un composé défini, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, formant des précipités avec la plupart des sels métalliques.

Le thymol n'est pas altéré par l'ammoniaque liquide ; mais il dissout une grande quantité de gaz ammoniac qu'il abandonne en se solidifiant.

Le thymol échange une partie de son hydrogène pour du chlore et du brôme, et forme ainsi des composés parfaitement définis.

L'acide sulfothymique, soumis à l'action oxydante du bioxyde de manganèse ou du bichromate de potasse, produit de l'acide formique, un acide brun et un nouveau composé, le *thymoyle*, $C^{20}H^{16}O^4$, corps cristallisé, d'une belle couleur jaune orange, fusible à 48° et bouillant à 230°. Ce corps, soumis à des actions réductrices, passe à l'état de *thymoylol* $C^{24}H^{18}O^4$. (M. Lallemand.)

RADICAUX ALCOOLIQUES.

Le méthyle, l'éthyle, le butyle, l'amyle, ne seraient pas, d'après MM. Kolbe et Frankland, des radicaux purement hypothétiques, mais ils pourraient être séparés de leurs combinaisons par différents procédés. M. Frankland a préparé le méthyle, l'éthyle et l'amyle en décomposant par le zinc les iodures de méthyle, d'éthyle et d'amyle, c'est-à-dire les

éthers iodhydriques des différentes séries alcooliques. Ces radicaux se forment dans d'autres réactions fort remarquables qui ont été décrites par M. Kolbe, notamment dans l'électrolyse des acides gras volatils $C^nH^nO^4$. Si l'on fait passer un courant électrique à travers une solution concentrée d'acétate de potasse, l'acide acétique se dédouble essentiellement en acide carbonique et en méthyle :

$$\underbrace{C^4H^3O^3,KO}_{\text{Acétate de potasse.}} + HO = \underbrace{C^2O^4,KO}_{\text{Bicarbonate de potasse.}} + \underbrace{C^2H^3}_{\text{Méthyle.}} + H.$$

Le butyle C^8H^9 a été obtenu de la même manière par l'électrolyse du valérate de potasse. A l'aide de ces réactions, MM. Kolbe et Frankland ont réalisé une série de composés hydrocarbonés qu'ils ont nommés *radicaux alcooliques*, et dont ils ont exprimé la composition par les formules suivantes :

Méthyle.....	C^2H^3.
Éthyle	C^4H^5.
Butyle	C^8H^9.
Amyle	$C^{10}H^{11}$.

Plus tard, on a ajouté à cette série le caproyle, $C^{12}H^{13}$, et tout récemment le capryle $C^{16}H^{17}$.

On le voit, d'après MM. Frankland et Kolbe, les radicaux alcooliques conserveraient, à l'état libre, le poids atomique et la forme moléculaire qu'ils affectent dans leurs combinaisons.

Tels ils existaient dans les alcools méthylique, éthylique, butylique, amylique, tels ils seraient encore une fois isolés, et, dans cet état, leur équivalent correspondrait à 2 volumes de vapeur.

Cette opinion n'a pas été acceptée par tous les chimistes. Laurent et Gerhardt ont proposé, les premiers, de doubler les formules des radicaux alcooliques pour que leur équivalent corresponde à 4 volumes de vapeur, comme celui de tous les autres hydrogènes carbonés. La comparaison des points d'ébullition de ces radicaux a conduit M. Hofmann à une conclusion analogue. D'après ce chimiste, on est conduit à adopter les formules doubles, en considérant les distances qui existent entre les points d'ébullition de deux composés homologues qui ne diffèrent que par les éléments de C^2H^2. Si donc les véritables équivalents du butyle et de l'amyle étaient représentés par les formules C^8H^9 et $C^{10}H^{11}$, les points d'ébullition de ces hydrogènes carbonés présenteraient une anomalie qu'on ne peut faire disparaître qu'en doublant leurs formules. Cet argument repose, comme on le voit, sur les données purement physiques. Il n'a pas été accepté par M. Kolbe, qui a fait remarquer que la règle des points d'ébullition ne lui paraissait pas applicable à des composés dont l'équivalent correspondait à 2 volumes de vapeur.

Mais que faut-il entendre par les formules doubles dont il s'agit ? représentent-elles simplement les hydrogènes carbonés :

$$C^4H^6,$$
$$C^8H^{10},$$
$$C^{16}H^{18},$$
$$C^{20}H^{22},$$

c'est-à-dire les homologues du gaz des marais C^2H^4, comme l'ont pensé d'abord MM. Laurent et Gerhardt ? Non, car ces homologues ont été préparés ultérieurement par MM. Kolbe et Frankland, et ils forment, sous le nom d'*hydrures*, une série distincte des radicaux proprement dits. Ceux-ci représentent des molécules doubles, isomériques des hydrures, et forment de véritables groupes binaires dont la constitution est rendue évidente par les formules suivantes :

$$\left.\begin{matrix} C^2H^3 \\ C^2H^3 \end{matrix}\right\} \text{Méthyle.}$$
$$\left.\begin{matrix} C^4H^5 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\} \text{Éthyle.}$$
$$\left.\begin{matrix} C^8H^9 \\ C^8H^9 \end{matrix}\right\} \text{Butyle.}$$
$$\left.\begin{matrix} C^{10}H^{11} \\ C^{10}H^{11} \end{matrix}\right\} \text{Amyle.}$$

Si, donc, on double les formules des radicaux isolés par MM. Frankland et Kolbe, on exprime par là qu'au moment où ils deviennent libres, les groupes alcooliques se combinent en quelque sorte à eux-mêmes. Mais si les radicaux alcooliques constituent, à l'état de liberté, des molécules doubles, on doit pouvoir remplacer, dans ces molécules, un groupe alcoolique par un autre, et obtenir ainsi une série de *radicaux mixtes*.

Ces radicaux mixtes existent en effet; ils ont été obtenus par M. Wurtz: 1° en décomposant par le sodium un mélange en proportions atomiques de deux éthers iodhydriques; 2° par l'électrolyse d'un mélange d'acides gras.

Nous allons passer maintenant à l'étude successive de ces radicaux alcooliques, en conservant les formules de MM. Frankland et Kolbe, qui cependant, d'après l'opinion de plusieurs chimistes, devraient être doublées.

ÉTHYLE. C^4H^5.

C^4	300,00		82,75
H^5	62,50		14,25
	362,50		100,00

Cet hydrogène carboné, qui, dans la théorie allemande, représente le

radical de l'éther, se produit lorsqu'on fait réagir le zinc sur l'éther iodhydrique.

L'éthyle est gazeux, incolore, d'une odeur éthérée très-faible, d'une densité égale à 2,004, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool. Il prend feu au contact des corps en ignition et brûle avec une flamme éclatante.

L'oxygène ne l'altère qu'au rouge et en présence de la mousse de platine.

Le chlore agit sur l'éthyle à la lumière diffuse et le transforme en un liquide incolore.

Le brôme n'attaque l'éthyle que sous l'influence de la chaleur et de la radiation solaire.

Les acides concentrés n'exercent aucune action sur l'éthyle.

L'éthyle se combine avec le zinc, l'étain, l'antimoine, le mercure, et donne des composés que nous étudierons plus loin en traitant des radicaux organométalliques.

Pour obtenir l'éthyle, on introduit du zinc en grenailles et de l'acide iodhydrique dans un tube de verre épais que l'on ferme à la lampe après y avoir fait le vide. Ce tube est chauffé pendant deux heures, dans un bain d'huile, à la température de 150°.

La réaction marche avec rapidité; le zinc et les parois du tube se recouvrent d'une matière blanche, tandis que l'on voit apparaître un liquide incolore, dont le volume égale environ la moitié de l'espace occupé par l'éther iodhydrique. Ce liquide est de l'éthyle mélangé avec divers carbures d'hydrogène, et liquéfié par sa propre pression.

On laisse refroidir le tube, puis on l'ouvre sous l'eau. Le liquide qu'il renferme, entre en ébullition et se réduit à l'état de gaz. Comme l'éthyle se volatilise moins facilement que les carbures d'hydrogène qui l'accompagnent, on l'obtient à l'état de pureté, en recueillant seulement les dernières bulles de gaz qui sortent du tube.

MÉTHYLE. C^2H^3.

C^2.....	150,00	.....	80,00
H^3.....	37,50	.....	20,00
	187,50		100,00

Le méthyle est un gaz incolore, inodore, inflammable, à peu près insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool. Sa densité est égale à 1,036. Il produit avec le chlore un composé qui a pour formule C^2H^3Cl.

(M. FRANKLAND.)

Le méthyle s'unit au zinc, à l'étain, à l'antimoine, au mercure, et donne des composés analogues aux combinaisons formées par l'éthyle dans les mêmes circonstances.

Pour obtenir le méthyle, on fait réagir du zinc sur de l'iodure de méthyle chauffé à 150° dans un tube de verre scellé à la lampe. Il se forme de l'iodure de zinc, du zinc-méthyle et du méthyle ; ce dernier s'échappe

lorsqu'on brise l'une des extrémités du tube, et peut être recueilli dans dans des éprouvettes remplies de mercure.

Le méthyle s'obtient encore en décomposant, au moyen de la pile, une dissolution aqueuse d'acétate de potasse : un dégagement abondant d'hydrogène a lieu au pôle négatif, tandis que des bulles gazeuses, formées d'un mélange de méthyle et d'acide carbonique, apparaissent au pôle positif. En traitant ce mélange par une dissolution de potasse, qui dissout l'acide carbonique, on isole le méthyle à l'état de pureté.

(M. KOLBE.)

BUTYLE. C^8H^9.

C^8	600,00		84,21
H^9	112,50		15,79
	712,50		100,00

Le valérate de potasse, décomposé par l'électricité, donne, outre le butylène, une substance huileuse qui a été nommée *butyle* (M. KOLBE), et qui peut encore être obtenu par l'action du potassium sur l'iodure de butyle. (M. WURTZ.)

La disposition suivante permet d'opérer sur une quantité considérable de matière.

L'iodure de butyle est placé, avec un léger excès de sodium, dans un ballon, auquel on adapte un serpentin réfrigérant de verre. Dans le manchon de ce serpentin, qui est soutenu par un support, on introduit de la glace ou de l'eau que l'on maintient à une basse température pendant toute la durée de l'expérience. La réaction commence à froid et dégage elle-même de la chaleur. On voit le sodium se boursoufler et se recouvrir peu à peu d'une couche bleue. Quand cet effet est produit, la décomposition se ralentit ordinairement, et il est nécessaire de l'activer en chauffant à l'aide d'une lampe à alcool. On entretient ainsi l'ébullition du liquide, jusqu'à ce que la couleur bleue ait complétement disparu et que le ballon renferme une masse blanche d'iodure de sodium imprégné de butyle. Celui-ci se retrouve tout entier à la fin de l'expérience, si le serpentin a été maintenu à une température assez basse pour que les vapeurs de butyle s'y soient condensées continuellement et aient reflué dans le ballon. Quant au butène et à l'hydrure de butyle, ils se dégagent par l'extrémité ouverte du serpentin et peuvent être condensés.

Pour retirer le butyle de la masse d'iodure qui l'imprègne, on plonge le ballon dans un bain d'huile qu'on chauffe à 150°; le butyle passe à la distillation et est rectifié sur du sodium. On reconnaît qu'il ne renferme plus une trace d'acide lorsque, par l'ébullition, le métal fondu s'y maintient brillant et poli comme un globule d'argent. Quand sa surface se ternit, c'est une preuve que le butyle renferme encore de l'iode, et qu'il faut entretenir encore pendant quelque temps l'ébullition avec le sodium.

Dès que ce produit est pur, on le rectifie une seconde fois et l'on recueille le butyle pur qui passe entre 105° et 108°.

A 0°, sa densité est de 7,057 ; sa densité de vapeur a été trouvée de 4,070. (M. Ad. Wurtz.)

Le butyle est oléagineux, d'une odeur éthérée agréable, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther. Sa densité est égale à 0,694. Il bout à 108° ; la densité de sa vapeur est égale à 4,053. Il s'enflamme au contact des corps en ignition, et brûle en répandant une vive lumière.

Le chlore forme, avec le butyle, un série de composés chlorés.

Le brôme se combine également avec le butyle, mais la réaction est moins énergique qu'avec le chlore.

L'iode se dissout dans le butyle sans exercer aucune action.

(M. Kolbe.)

AMYLE. $C^{10}H^{11}$.

C^{10}	750,00		84,50
H^{11}	137,50		15,50
	887,50		100,00

L'amyle est liquide, incolore, d'une odeur aromatique qui ne rappelle nullement l'odeur pénétrante de l'alcool amylique ; sa saveur est astringente.

L'amyle est insoluble dans l'eau ; il se dissout en toute proportion dans l'alcool et dans l'éther. Sa vapeur est combustible et brûle avec une flamme fuligineuse. Sa densité à 0° est de 0,7413. Il se dilate fortement en passant de 0° à 20°, en effet, à 20° ; sa densité n'est que de 0,7282. Sa densité de vapeur a été trouvée de 4,956.

L'amyle bout à 148° ; il possède un pouvoir rotatoire considérable. Il dévie le plan de polarisation à droite, mais avec une intensité variable.

L'amyle ne se dissout, ni dans l'acide sulfurique monohydraté, ni dans l'acide sulfurique fumant. Quand on le laisse en contact pendant quelque temps avec ce dernier acide, il noircit et finit par dégager de l'acide sulfureux. Il ne se forme pas d'acide conjugué.

L'acide azotique monohydraté attaque avec lenteur l'amyle, qui disparaît entièrement au bout de plusieurs jours d'ébullition, si l'on a soin de condenser et de faire refluer dans le ballon les vapeurs qui s'en échappent. Le liquide, saturé par le carbonate de potasse et concentré par évaporation, laisse déposer une matière jaune, neutre, peu soluble dans l'eau. Finalement, il se prend en une masse formée par des cristaux de nitre, qui cède à l'alcool absolu une petite quantité d'un sel de potasse jaune, déliquescent.

Le perchlorure d'antimoine attaque l'amyle avec dégagement d'acide chlorhydrique et formation de produits de substitution. Lorsqu'on chauffe cet hydrogène carboné au bain d'huile avec du sublimé corrosif en poudre, celui-ci est réduit à une température voisine de 250° ; dans cette circonstance encore, il ne se forme pas d'amyle, mais il se dégage de

l'acide chlorhydrique. L'acide chlorhydrique et l'acide iodhydrique ne sont, du reste, pas attaqués par l'amyle, qui reste parfaitement intact dans ces gaz, même à la température de 300°.

Le perchlorure de phosphore n'exerce aucune action sur l'amyle à la température ordinaire. A chaud, il se dissout en quantité considérable dans le liquide, qui le laisse déposer par le refroidissement sans s'altérer notablement. C'est seulement à la suite d'une ébullition prolongée qu'il attaque l'amyle en dégageant continuellement de l'acide chlorhydrique et du protochlorure de phosphore, et en formant des produits de substitution, parmi lesquels nous citerons l'*amyle bichloré* $C^{20}H^{20}Cl^2$, et l'*amyle quadrichloré* $C^{20}H^{18}Cl^4$. (M. Ad. Wurtz.)

L'amyle peut être préparé en faisant réagir à 150° du zinc amalgamé sur l'iodure d'amyle, ou bien en décomposant par l'électricité une dissolution de caproate de potasse.

((MM. Frankland, Brazier et Gossleth.)

L'amyle s'obtient aussi en employant le procédé et l'appareil que nous avons indiqués pour la préparation du butyle. Toutefois l'iodure d'amyle est attaqué par le sodium moins facilement que l'iodure de butyle. Quand on chauffe, la réaction s'accomplit avec les phénomènes qui se produisent dans la préparation du butyle. Elle est terminée lorsque le sodium est transformé en une masse blanche d'iodure de sodium ; après avoir séparé par la distillation au bain d'huile l'amyle qui imprègne cette masse, on le rectifie sur le sodium et l'on recueille le liquide qui passe vers 158°. (M. Ad. Wurtz.)

CAPROYLE. $C^{12}H^{13}$.

C^{12}	900,00		84,70
H^{13}	162,50		15,30
	1062,50		100,00

On obtient le caproyle en décomposant l'œnanthylate de potasse par l'électricité.

Le caproyle est liquide, oléagineux, d'une odeur aromatique, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther. Il bout à 202°.

Le chlore attaque le caproyle, et donne une matière visqueuse qui dégage de l'acide chlorhydrique lorsqu'on la chauffe.

(MM. Brazier et Gossleth.)

CAPRYLE. $C^{16}H^{17}$.

C^{16}	1200,00		84,95
H^{17}	212,50		15,05
	1412,50		100,00

On obtient le capryle en faisant réagir à froid le sodium sur le chlorure de capryle. (M. Bouis.)

ALLYLE. $C^{12}H^{10}$.

Nous rattacherons aux produits précédents le carbure d'hydrogène obtenu par l'action du zinc ou des métaux alcalins sur le propylène iodé, composé que nous désignerons sous le nom d'*allyle*, parce qu'il présente, à l'égard des composés *allyliques*, des relations analogues à celles que l'on observe entre l'éthyle et les combinaisons alcooliques, le méthyle et les divers dérivés de l'esprit de bois.

L'allyle se prépare en faisant réagir le sodium sur l'éther allyliodhydrique ; il se forme de l'iodure de sodium et de l'allyle.

L'opération s'exécute dans un petit ballon. On y introduit 100 grammes d'éther allyliodhydrique et 40 à 50 grammes de sodium bien purgé d'huile de naphte ; on adapte au ballon un réfrigérant disposé de façon à faire retomber les vapeurs dans le ballon, puis on chauffe légèrement : le sodium fond et s'attaque très-régulièrement ; au bout d'une heure ou deux, l'action est terminée. On laisse digérer pendant douze heures, puis on adapte au ballon un tube convenable et un récipient ; on distille à l'aide de quelques charbons ; 15 à 20 grammes d'allyle environ se condensent dans le récipient. On les redistille dans une cornue munie d'un thermomètre ; la presque totalité du liquide passe à 59°.

Durant la première distillation, il faut se garder de chauffer trop fortement, parce que le sodium forme, avec une portion de la matière organique, un composé particulier, destructible par l'action de la chaleur.

L'allyle est un liquide très-volatil, doué d'une odeur propre, éthérée et pénétrante, analogue à celle du raifort. Il brûle avec une flamme très-éclatante. Il bout à 59° ; sa densité est égale à 0,684 à 14° ; sa densité de vapeur est égale à 2,92.

L'allyle se mélange avec l'acide sulfurique en dégageant de la chaleur ; si l'on évite toute élévation de température, la masse se colore à peine ; toutefois, au bout de quelques heures, une grande partie du carbure modifié se sépare et surnage. L'acide azotique fumant change l'allyle en un composé nitré, liquide, neutre, soluble dans l'éther, décomposable par la chaleur ; le gaz chlorhydrique n'est pas absorbé sensiblement par l'allyle, même au bout de plusieurs jours.

L'action des corps halogènes est surtout remarquable. L'allyle s'unit au chlore avec dégagement d'acide chlorhydrique et formation d'un composé liquide plus dense que l'eau. Il se combine instantanément au brôme avec dégagement de chaleur, et forme un bromure cristallisé. Pour obtenir ce corps, on modère la réaction et on l'arrête au moment où le liquide commence à se colorer sous l'influence d'un excès de brôme, et à dégager un peu d'acide bromhydrique. A ce moment, on traite par la potasse ; bientôt le liquide se prend en une masse cristalline. On comprime fortement cette masse ; on la redissout dans l'éther et on l'abandonne à l'évaporation spontanée : il se forme des cristaux de bromure d'allyle.

Le *bromure d'allyle* est un corps blanc, cristallin, doué d'une odeur analogue au bromure d'éthylène, mais plus faible. Il est très-soluble dans l'éther, mais insoluble dans l'eau. Il fond à 37°, et si la fusion est incomplète, il se solidifie à cette même température. Mais si la fusion est totale, le bromure d'allyle ne se solidifie de nouveau qu'à une température beaucoup plus basse. Il peut demeurer liquide à 6°; au moment où il se solidifie, la température du thermomètre plongé dans le liquide s'élève subitement. Le bromure d'allyle est volatil sans décomposition.

Chauffé avec du sodium, le bromure d'allyle se décompose et régénère l'allyle. L'allyle ainsi reproduit possède la même odeur, le même point d'ébullition, les mêmes propriétés que l'allyle primitif; il forme avec l'iode le même iodure cristallisé.

L'*iodure d'allyle* se prépare en dissolvant dans l'allyle, légèrement chauffé, six à sept fois son poids d'iode; le mélange se liquéfie d'abord, puis, au bout de deux à trois minutes, il redevient solide. On broie la masse avec une solution aqueuse de potasse pour enlever l'excès d'iode, puis on fait cristalliser l'iodure d'allyle dans l'éther bouillant.

L'iodure d'allyle est un corps solide, cristallin, incolore au moment de sa préparation, mais se colorant avec rapidité sous l'influence de la lumière. Son odeur est analogue à celle de l'iodure d'éthylène. Il est presque insoluble dans l'éther froid, peu soluble même dans l'éther bouillant. Il fond à une température supérieure à 100°, et forme un liquide pesant qu'une chaleur plus forte décompose. Cette décomposition donne naissance à de l'iode, à une matière charbonneuse et à un liquide volatil, très-dense, neutre et insoluble dans la potasse : ce liquide n'est pas du propylène iodé, car, traité par le mercure et l'acide chlorhydrique, il ne fournit pas de propylène. Si l'on chauffe l'iodure d'allyle avec le sodium, la décomposition s'opère avec beaucoup d'irrégularité, probablement en raison du point de fusion élevé de l'iodure d'allyle; les deux corps ne réagissent qu'à l'état fondu, c'est-à-dire à une température trop élevée pour donner lieu à une transformation nette. L'iodure d'allyle, bouilli avec une solution aqueuse d'iode, ne subit qu'une décomposition insensible en dégageant des traces de gaz inflammable; mais la potasse en solution alcoolique le décompose à chaud avec formation d'un produit dont l'odeur est analogue à celle de l'allyle. Enfin l'iodure d'allyle, chauffé avec un mélange d'acide chlorhydrique fumant et de mercure, est à peine attaqué et ne dégage pas de gaz en proportion appréciable.

Ce dernier fait établit une différence marquée entre l'état moléculaire du propylène iodé C^6H^5I et celui de l'iodure d'allyle $C^6H^5I^2$, composés dont la formule ne diffère que par 1 équivalent d'iode.

(MM. Berthelot et de Luca.)

RADICAUX ALCOOLIQUES MIXTES.

Les radicaux alcooliques mixtes sont ainsi dénommés parce qu'ils renferment en même temps deux groupes alcooliques.

Ils ont été obtenus, ainsi que nous l'avons déjà indiqué, par deux méthodes différentes : 1° en décomposant par le sodium un mélange en proportions atomiques de deux éthers iodhydriques; 2° par l'électrolyse d'un mélange d'acides gras.

Nous allons étudier successivement ces composés.

ÉTHYLE-BUTYLE.

L'éthyle-butyle peut être obtenu par le procédé suivant :

40 grammes d'iodure de butyle et 34 grammes d'iodure d'éthyle sont décomposés par 11 grammes d'iodure de sodium. La réaction commence d'elle-même, mais bientôt il est nécessaire de chauffer. Au bout de trois jours d'ébullition, le sodium est transformé en une masse blanche dans laquelle on distingue encore quelques points bleus. En distillant au bain d'huile, on remarque que le thermomètre reste stationnaire pendant quelque temps entre 60° et 70°. De 100° à 110°, il distille beaucoup de butyle. La partie la plus volatile est chauffée avec du sodium dans un tube fermé, et lorsque le sodium fondu y reste brillant, elle est distillée de nouveau. Le thermomètre s'étant maintenu pendant quelque temps entre 60° et 65°, on recueille le liquide qui passe entre ces limites de température, et qui forme la plus grande portion du produit. Après quelques rectifications, on obtient un point d'ébullition sensiblement constant.

L'éthyle-butyle ainsi obtenu est un liquide léger et mobile. Il bout à 62°; sa densité est de 0,7011 ; sa densité de vapeur a été trouvée de 3,053. (M. Ad. Wurtz.)

ÉTHYLE-AMYLE.

L'éthyle-amyle peut être obtenu par le procédé suivant :

70 grammes d'iodure d'amyle et 60 grammes d'iodure d'éthyle sont décomposés par 14 grammes de sodium. Quand la réaction est presque terminée, on ajoute au produit 50 grammes d'iodure d'amyle, 40 grammes d'iodure d'éthyle et 12 grammes de sodium, et l'on continue à chauffer. En fractionnant ainsi l'opération de manière à décomposer en trois fois un mélange de 154 grammes d'iodure d'amyle et de 127 grammes d'iodure d'éthyle par 34 grammes de sodium, on évite que la réaction ne soit trop violente. La décomposition étant terminée, on sépare les produits volatils en distillant au bain d'huile. Ce qui passe avant 120°, est recueilli à part et chauffé à 120° dans un tube fermé et très-fort, avec un excès de sodium. Après avoir enlevé ainsi les dernières traces d'iode, on soumet le liquide à plusieurs distillations fractionnées, et l'on obtient une quantité

notable d'un produit bouillant entre 87°,5 et 89°,5, et dont la majeure partie passe à 88°. Ce produit est l'éthyle-amyle.

A zéro, la densité de cet hydrogène carboné est de 0,7069 ; sa densité de vapeur a été trouvée de 3,522.

L'éthyle-amyle exerce le pouvoir rotatoire. Comme l'amyle et tous les composés amyliques, l'éthyle-amyle dévie le plan de polarisation à droite. La déviation imprimée à la teinte de passage sur une longueur de 100 millimètres a été trouvée = 0°,920.

L'éthyle-amyle qui bout à 88° n'est que très-faiblement attaqué par le perchlorure de phosphore à la température de son ébullition. Il se dégage à peine de l'acide chlorhydrique, et le perchlorure, qui se dissout à chaud dans le liquide, s'en dépose par le refroidissement. Cet agent énergique n'attaque bien l'éthyle-amyle qu'à une température supérieure à 100°, lorsqu'on chauffe les deux matières ensemble dans un tube fermé et placé dans un bain d'huile. (M. Ad. Wurtz.)

BUTYLE-AMYLE.

Le butyle-amyle peut être préparé de la manière suivante :

160 grammes d'un mélange d'iodure de butyle et d'iodure d'amyle sont décomposés par 20 grammes de sodium. La réaction étant terminée, on distille le produit au bout de quelques jours d'ébullition : la plus grande partie du liquide passe entre 130° et 140°. Mais les trois points d'ébullition des trois radicaux, butyle, butyle-amyle et amyle, étant assez rapprochés, il faut un grand nombre de distillations fractionnées pour avoir un produit à point d'ébullition constant. Cependant on obtient finalement une certaine quantité d'un liquide passant tout entier entre 132° et 135°

Ce liquide est le radical mixte, le *butyle-amyle*. Il bout vers 132°, le thermomètre étant plongé dans le liquide, et vers 130° lorsqu'il est plongé dans la vapeur. A zéro, sa densité est de 0,7247; sa densité de vapeur a été trouvée de 4,465. (M. Ad. Wurtz.)

BUTYLE-CAPROYLE.

Le butyle-caproyle peut être obtenu par l'électrolyse d'un mélange de valérate et d'œnanthylate de potasse. 100 grammes d'acide œnanthylique pur ont été mélangés avec 120 grammes d'acide valérique, et ce mélange a été saturé par le carbonate de potasse pur. La solution concentrée a été placée dans une éprouvette et décomposée par le courant d'une pile de 6 éléments de Bunsen, en ayant soin de maintenir le liquide électrolysé à la température de zéro. Il est nécessaire que ce liquide soit légèrement alcalin, car quand il est neutre, il mousse beaucoup au commencement de l'expérience. L'opération est terminée lorsque le dégagement de gaz a presque entièrement cessé : on trouve alors au

fond de l'éprouvette une abondante cristallisation de bicarbonate de potasse, et, à la surface de la solution alcaline, une couche liquide, huileuse, douée d'une odeur pénétrante. Ce liquide, après avoir été déshydraté au moyen du chlorure de calcium, doit être rectifié. Une petite partie passe au-dessous de 100°, une autre portion passe de 100° à 140°, la plus grande partie de 140° à 180°, et la dernière partie de 180° à 220°.

La partie qui passe de 140° à 180°, est soumise à l'ébullition avec du potassium qui attaque et retient une petite quantité d'un composé oxygéné. Par la distillation fractionnée, une portion notable du produit passe entre 150° et 160°, le thermomètre ne montant que lentement entre ces limites de température. Après une série de rectifications successives, on recueille deux portions de liquide, l'une passant de 150° à 155°, et l'autre de 155° à 160°.

D'autres produits se forment dans la réaction qui donne naissance au radical mixte, le butyle-caproyle. La partie du liquide qui passe à la distillation avant 100° renferme une substance très-volatile qui paraît être le caproène. Entre 100° et 120°, il passe une quantité notable de butyle, et les produits les moins volatils renferment du caproyle.

(M. Ad. Wurtz.)

RADICAUX ORGANOMÉTALLIQUES.

Lorsque le méthyle, l'éthyle, l'amyle, etc., s'accouplent à certains corps simples, ils engendrent des produits dont l'affinité pour l'oxygène, le chlore, etc., dépasse beaucoup celle du corps simple pour ces substances. C'est ainsi que le zinc, qui n'absorbe que lentement l'oxygène atmosphérique, et qui n'agit pas sur l'eau à la température ordinaire, opère avec une violence extrême la décomposition de ce liquide, lorsqu'il est uni, soit au méthyle, soit à l'éthyle, la molécule se scindant sous l'influence de cette action énergique en zinc qui s'unit à l'oxygène, et en méthyle ou éthyle qui se portent sur l'hydrogène pour donner naissance à des hydrures. Il en est de même en ce qui concerne le magnésium et l'aluminium, et, à plus forte raison, à l'égard des métaux plus électropositifs, tels que le potassium et le sodium.

Les métaux plus électro-négatifs que le zinc, tels que le plomb, le mercure, etc., qui, de même que le précédent, peuvent s'accoupler aux radicaux alcooliques, forment des composés qui sont encore doués d'une grande affinité pour l'oxygène, le chlore, etc.; mais ces affinités étant moins énergiques, il arrivera nécessairement, ou bien que, le terme de la saturation étant atteint, la combinaison se comportera comme une substance inerte à l'égard de ces corps, ou bien que, la saturation n'étant pas satisfaite, il y aura simple union de ces corps.

Les composés qui se forment ainsi par l'accouplement des métaux aux

radicaux alcooliques, et qui, jouant le rôle de véritables corps simples, ont été nommés *radicaux organométalliques*, dérivent des éthers iodhydriques par la substitution d'un métal ou d'un autre corps simple à l'iode contenu dans cet éther.

La substitution du métal à l'iode peut du reste se faire par équivalents égaux :

$$C^4H^5I + Zn = C^4H^5Zn + I,$$

ou inégaux :

$$3(C^4H^5I) + Sn^2 = (C^4H^5)^3Sn^2 + I.$$

Les principaux radicaux connus jusqu'à présent sont :

Telluriméthyle	C^2H^3Te.
Telluréthyle	C^4H^5Te.
Telluramyle	$C^{10}H^{11}Te$.
Sélénéthyle	C^4H^5Se.
Arsenmonométhyle	C^2H^3As.
Arsendiméthyle	$(C^2H^3)^2As$.
Arsentriméthyle	$(C^2H^3)^3As$.
Oxyde d'arsentétraméthylium	$(C^2H^3)^4AsO$
Arsenmonéthyle	C^4H^5As.
Arsendiéthyle	$(C^4H^5)^2As$.
Arsentriéthyle	$(C^4H^5)^3As$.
Oxyde d'arsentétréthylium	$(C^4H^5)^4AsO$.
Oxyde d'arsenmonométhyltriéthylium	$(C^2H^3)(C^4H^5)^3AsO$.
Oxyde d'arsendiméthyldiéthylium	$(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2AsO$.
Oxyde d'arsentriméthylmonoéthylium	$(C^2H^3)^3(C^4H^5)AsO$.
Oxyde d'arsendiméthyldiamylium	$(C^2H^3)^2(C^{10}H^{11})^2AsO$.
Diphosphométhyle	$C^2H^3Ph^2$.
Phosphodiméthyle	$(C^2H^3)^2Ph$.
Phosphotriméthyle	$(C^2H^3)^3Ph$.
Oxyde de phosphotétraméthylium	$(C^2H^3)^4PhO$.
Phosphodiéthyle	$(C^4H^5)^2Ph$.
Phosphotriéthyle	$(C^4H^5)^3Ph$.
Oxyde de phosphotétréthylium	$(C^4H^5)^4PhO$.
Bortriméthyle	$(C^2H^3)^3Bo$.
Bortriéthyle	$(C^4H^5)^3Bo$.

Potassium-éthyle	C^4H^5K.
Sodium-éthyle	C^4H^5Na.
Magnéséthyle	C^4H^5Mg.
Aluminéthyle	»
Zincométhyle	C^2H^3Zn.
Zincéthyle	C^4H^5Zn.
Zincamyle	$C^{10}H^{11}Zn$.
Stannométhyle	C^2H^3Sn.
Stannsesquiméthyle	$(C^2H^3)^3Sn^2$.
Stanndiméthyle	$(C^2H^3)^2Sn$.
Stannéthyle	C^4H^5Sn.

Stannsesquiéthyle	$(C^4H^5)^3Sn^2$.
Stanndiéthyle	$(C^4H^5)^2Sn$.
Stannométhyléthyle	$(C^2H^3)(C^4H^5)Sn$.
Stannamyle	$C^{10}H^{11}Sn$.
Stannsesquiamyle	$(C^{10}H^{11})^3Sn^2$.
Stanndiamyle	$(C^{10}H^{11})^2Sn$.
Plombosesquiméthyle	$(C^2H^3)^3Pb^2$.
Plombodiméthyle	$(C^2H^3)^2Pb$.
Plombosesquiéthyle	$(C^4H^5)^3Pb^2$.
Plombodiéthyle	$(C^4H^5)^2Pb$.
Plombosesquiamyle	$(C^{10}H^{11})^3Pb^2$.
Bismuthéthyle	$(C^4H^5)Bi$.
Bismuthtriéthyle	$(C^4H^5)^3Bi$.
Stibiotriméthyle	$(C^2H^3)^3Sb$.
Oxyde de stiobiotétraméthylium	$(C^2H^3)^4SbO$.
Stibiotriéthyle	$(C^4H^5)^3Sb$.
Oxyde de stibiotétréthylium	$(C^4H^5)^4SbO$.
Oxyde de stibiodiméthyldiéthylium	$(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2SbO$.
Stibdiamyle	$(C^{10}H^{11})^2Sb$.
Stibtriamyle	$(C^{10}H^{11})^3Sb$.
Mercuryméthyle	C^2H^3Hg.
Mercuréthyle	C^4H^5Hg.
Mercurdiéthyle	$(C^4H^5)^2Hg$.

Les radicaux se forment :

1° Par déplacement direct :

En traitant l'éther iodhydrique par un corps simple pur ou allié au sodium :

$$C^4H^5I + 2Sn = C^4H^5Sn + SnI.$$

Ou bien en traitant par un corps simple un radical analogue à celui qu'on veut produire :

$$C^4H^5Zn + Na = C^4H^5Na + Zn.$$

2° Par double décomposition :

En traitant un radical composé par le chlorure d'un métal ou d'un métalloïde :

$$3(C^4H^5Zn) + AsCl^3 = (C^4H^5)^3As + 3ZnCl.$$

Ou bien en faisant agir sur un sulfovinate une combinaison du radical simple :

$$C^4H^5O,KO,S^2O^6 + KSe = C^4S^5Se + KO,SO^3.$$

3° Le cacodyle ou arsendiméthyle, le premier de ces radicaux composés qui ait été connu, avait été préparé d'abord par une méthode particulière, en distillant l'acétate de potasse avec de l'acide arsénieux.

ARSÉNÉTHYLES.

Le cacodyle pouvant être envisagé comme une combinaison d'un équivalent d'arsenic avec 2 équivalents de méthyle, on est naturellement conduit à supposer qu'il existe une combinaison analogue au cacodyle, mais dans laquelle le méthyle serait remplacé par l'éthyle. L'expérience a confirmé cette prévision, et a démontré que, indépendamment du radical éthylé correspondant au cacodyle, il en existe deux autres correspondant au stibéthyle et au stibéthylium. Ces divers corps forment la série suivante :

1° $As(C^4H^5)^2$ = arsendiéthyle ;
2° $As(C^4H^5)^3$ = arsentriéthyle ;
3° $As(C^4H^5)^4$ = arsénéthylium.

Ils se forment par la réaction de l'iodure d'éthyle sur l'arséniure de sodium, composé qu'on prépare directement en chauffant dans un creuset de l'arsenic avec du sodium. L'arséniure de sodium, mélangé avec du sable quartzeux, est introduit dans de petits ballons et humecté avec de l'iodure d'éthyle. La réaction s'établit aussitôt, et donne lieu à un dégagement de chaleur qui volatilise une partie de l'iodure d'éthyle. Après le refroidissement, on humecte de nouveau la masse avec de l'iodure d'éthyle, et l'on réitère cette opération, s'il en est besoin. Quand la réaction est entièrement terminée, on soumet le tout à la distillation ; il passe d'abord de l'iodure d'éthyle, qui est recueilli dans un petit ballon placé dans une large éprouvette remplie d'acide carbonique. Aussitôt qu'il a passé, on fait plonger le tube qui amène les vapeurs dans un autre petit ballon récipient placé dans la même éprouvette, et l'on chauffe peu à peu jusqu'au rouge le ballon qui renferme le mélange. Dès qu'il ne passe plus rien, on remplace ce ballon par un autre. Ce qui se condense dans le second ballon récipient, est un mélange d'arsendiéthyle et d'arsentriéthyle. Comme l'arsentriéthyle est plus volatil que l'arsendiéthyle, on peut séparer ces deux radicaux par la distillation fractionnée. Cette opération a été faite dans un appareil à travers lequel on faisait passer continuellement un courant d'acide carbonique. Les produits ont été recueillis dans de petits ballons récipients, placés dans une large éprouvette remplie d'acide carbonique. Le premier produit a passé entre 60° et 138° ; il renfermait encore de l'iodure d'éthyle ; au bout de quelque temps, il s'est pris en une masse de cristaux. Le produit qui a passé à 140° renfermait encore de l'iode. C'est entre 140° et 185° que l'arsentriéthyle pur a distillé. Les portions qui ont passé entre 185° et 200° formaient un mélange d'arsentriéthyle et d'arsendiéthyle. La liqueur qui est restée dans le ballon à 200°, était de l'arsendiéthyle presque pur.

Quant aux cristaux qui se sont formés spontanément dans la première portion, ils constituent l'iodure d'arsénéthylium $As(C^4H^5)^4I$.

Pour préparer l'arsendiéthyle, on peut épuiser par l'éther le contenu

des ballons employés pour la préparation des arsénéthyles, dans lequel on laisse un excès d'iodure d'éthyle. La solution éthérée est mélangée avec de l'alcool absolu, puis soumise à la distillation. Lorsqu'on ajoute ensuite de l'eau à la solution alcoolique, l'arsendiéthyle se précipite, tandis que l'iodure d'arsénéthylium, formé par la réaction de l'excès d'iodure d'éthyle sur l'arsentriéthyle, reste en dissolution. En évaporant la solution aqueuse, on obtient des cristaux d'iodure d'arsénéthylium.

(M. LANDOLT.)

Ces radicaux peuvent encore être obtenus par l'action de l'arsenic sur l'iodure d'éthyle.

L'iodure d'éthyle, chauffé avec de l'arsenic, donne de magnifiques tables rouges, dont la composition est analogue à celle des cristaux fournis par ce dernier, et conduisent à une formule analogue :

$$(C^4H^5)^4AsI,AsI^3.$$

(MM. CAHOURS et RICHE.)

Ces cristaux, soumis à la distillation, se décomposent en donnant naissance à un liquide qui commence à bouillir vers 160° et dont les dernières portions passent à 300° environ ; en soumettant de nouveau ce produit à la distillation, on en recueille une assez forte proportion entre 180° et 190°. La composition de ce composé peut être représentée par la formule $(C^4H^5)^3AsI^2$.

Distillé avec l'amalgame de zinc, il fournit un liquide et de beaux cristaux ; le liquide, qui possède une odeur insupportable d'hydrogène arsénié, bout à 140°, et possède une composition qui peut être représentée par la formule $(C^4H^5)^3As$. Ce liquide est donc de l'arsentriéthyle.

Les cristaux se dissolvent dans l'alcool et s'en séparent par l'évaporation sous la forme de longues aiguilles soyeuses ; ils sont formés d'iodure d'arsentriéthyle.

Entre 228° et 232°, il passe une quantité assez considérable d'un liquide doué d'une odeur insupportable, dont la composition correspond à la formule $(C^4H^5)^2AsI$.

Ce composé, distillé avec l'amalgame de zinc, donne un liquide bouillant vers 200°, qui est l'arsendiéthyle ou cacodyle éthylique.

(MM. CAHOURS et RICHE.)

Après avoir indiqué le mode de formation et la préparation des arsenéthyles, nous allons décrire les propriétés de ces radicaux et celles de leurs principales combinaisons.

ARSENDIÉTHYLE, OU CACODYLE ÉTHYLIQUE.

L'arsendiéthyle est un liquide jaunâtre, fortement réfringent, doué d'une odeur très-pénétrante et alliacée. Il est plus dense que l'eau, dans laquelle il est insoluble ; il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther ; son point d'ébullition est situé entre 185° et 190°. Exposé à l'air,

l'arsendiéthyle en attire rapidement l'oxygène et s'enflamme en répandant des vapeurs d'acide arsénieux. Cette propriété appartient principalement au radical isolé par la distillation fractionnée ; le produit que l'on obtient par l'autre méthode, en précipitant par l'eau la solution alcoolique, est moins oxydable et ne s'enflamme qu'à 180°.

Lorsque l'oxydation de l'arsendiéthyle est incomplète, lorsqu'on le traite, par exemple, par l'acide azotique étendu, il se forme toujours un produit secondaire coloré en rouge et correspondant à l'érythrarsine de M. Bunsen. L'arsendiéthyle réduit immédiatement les oxydes des métaux précieux. Ainsi lorsqu'on traite une solution d'azotate d'argent par une solution alcoolique de ce radical, il se sépare immédiatement de l'argent métallique.

Lorsqu'on ajoute peu à peu une dissolution alcoolique étendue de bichlorure de mercure à une dissolution alcoolique d'arsendiéthyle, la liqueur laisse séparer un précipité blanc et prend d'abord une odeur bien plus désagréable, qui disparaît cependant lorsqu'on ajoute une plus grande quantité de bichlorure de mercure. Lorsqu'on chauffe alors à 100° la liqueur devenue inodore, il se produit une dissolution claire : cette liqueur laisse séparer par le refroidissement une poudre blanche, cristalline, dont la composition est représentée par la formule $4HgO, (C^4H^5)^2AsCl^3$: cette dernière combinaison est inodore, peu soluble dans l'eau froide et dans l'alcool, plus soluble dans l'eau bouillante ; elle est décomposée par l'acide azotique concentré, mais n'est pas modifiée par l'acide azotique étendu. En même temps que cette combinaison, il s'en produit deux autres, bien qu'en petite quantité : l'une de ces combinaisons se sépare, pendant le refroidissement de la liqueur, en gouttelettes huileuses, pesantes, qui se prennent à froid en une masse amorphe ; l'autre se sépare en aiguilles incolores par l'évaporation de la liqueur décantée après refroidissement complet.

L'arsendiéthyle se combine directement et équivalent à équivalent avec les corps haloïdes et le soufre. Toutes ces combinaisons sont liquides et se distinguent par une odeur particulière fort irritante.

L'*iodure d'arsendiéthyle* $As(C^4H^5)^2I$ s'obtient en traitant une solution éthérée du radical par une solution d'iode dans l'éther ; après l'évaporation de l'éther, l'iodure reste sous la forme d'une huile jaune, très-soluble dans l'alcool et dans l'éther, insoluble dans l'eau. Sa solution alcoolique précipite immédiatement l'azotate d'argent. (M. LANDOLT.)

En faisant réagir 2 équivalents d'iode sur 1 équivalent d'iodure d'arsendiéthyle ou 3 équivalents d'iode sur 1 équivalent du radical, on obtient le *diiodure d'arsenmonéthyle* $As(C^4H^5)I^2$.

Ce diiodure d'arsenmonéthyle perd son iode en présence d'un excès d'oxyde d'argent, et se transforme en *acide arsenmonéthylique* :

$$(C^4H^5)H^2AsO^6.$$

(M. CAHOURS.)

ACIDE ARSENDIÉTHYLIQUE.

L'arsendiéthyle, ou cacodyle éthylique $(C^4H^5)^2As$, forme, comme l'arsendiméthyle ou cacodyle $(C^2H^3)^2As$, un acide, *l'acide arsenbiéthylique* $(C^4H^5)^2As,O^3$, par sa combinaison avec 3 équivalents d'oxygène.

L'acide arsendiéthylique se produit par l'action de l'air sur une dissolution alcoolique d'arsendiéthyle : la production de l'acide est plus rapide et accompagnée d'un dégagement de chaleur, lorsqu'on agite la dissolution avec du gaz oxygène. La liqueur prend peu à peu une réaction acide, devient inodore, et, par l'évaporation au bain-marie, elle laisse déposer l'acide arsendiéthylique sous la forme de cristaux qui peuvent être purifiés par une compression rapide entre des papiers, puis par la cristallisation dans l'alcool. L'acide se sépare en cristaux plus nets, en tables transparentes, dans un vase incomplétement fermé, dans lequel on laisse séjourner l'arsendiéthyle pendant une semaine.

Un autre mode de production de l'acide arsendiéthylique s'appuie sur la propriété que l'arsendiéthyle possède, de réduire les oxydes des métaux nobles. Lorsqu'on met sous l'eau l'arsendiéthyle en contact avec de l'oxyde de mercure en poudre fine, il y a production de chaleur, disparition de l'odeur et séparation de mercure métallique, et la liqueur contient de l'arsendiéthylate de mercure. Pour retirer l'acide de cette liqueur, on peut y ajouter de l'arsendiéthyle par petites portions, jusqu'à ce qu'il ne se sépare plus de mercure métallique, même au bout de quelque temps, évaporer la liqueur et retirer du résidu l'acide arsendiéthylique au moyen de l'alcool ; mais il n'est pas facile d'obtenir de cette manière un acide arsendiéthylique exempt de mercure : il vaut mieux ajouter un excès d'eau de baryte à la dissolution d'arsendiéthylate de mercure, filtrer pour séparer l'oxyde de mercure précipité, précipiter de la dissolution d'arsendiéthylate de baryte l'excès de baryte au moyen de l'acide sulfurique étendu que l'on doit ajouter avec précaution, et évaporer la dissolution filtrée d'acide arsendiéthylique libre.

(M. LANDOLT.)

L'acide arsendiéthylique peut se produire encore par l'action de l'oxyde d'argent sur l'iodure d'arsendiéthyle.

(MM. CAHOURS et RICHE.)

Les cristaux d'acide arsendiéthylique ont une composition représentée par la formule $(C^4H^5)^2As,O^3,HO$: ils sont doués d'une réaction acide, se dissolvent facilement dans l'eau et dans l'alcool, mais sont peu solubles dans l'éther : ils sont inodores et présentent une saveur d'abord faiblement acide, puis amère : leur dissolution aqueuse déplace l'acide carbonique des carbonates alcalins. Les cristaux d'acide arsendiéthylique, chauffés dans un tube vers 190°, fondent en un liquide huileux qui s'épaissit en une masse cristalline par le refroidissement ; chauffés plus fortement, ils sont décomposés avec formation d'acide arsénieux et de

produits arsenicaux d'une odeur désagréable; chauffés au contact de l'air, ils brûlent avec une flamme livide. L'acide azotique concentré et l'eau régale ne réagissent pas sur l'acide arsendiéthylique; les agents conducteurs plus faibles, comme l'acide sulfureux, le sulfate de fer, ne modifient pas l'acide arsendiéthylique : cependant lorsqu'on le chauffe avec l'acide phosphoreux, il est réduit et laisse séparer un liquide huileux, d'une odeur pénétrante, qui est probablement de l'oxyde d'arsendiéthyle.

L'*arsendiéthylate de baryte* que l'on obtient en ajoutant un excès d'eau de baryte à une dissolution d'acide arsendiéthylique, en traitant par l'acide carbonique et en évaporant la liqueur filtrée, présente, lorsqu'il est desséché dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, une composition représentée par la formule $2BaO,HO+3(C^4H^5)^2AsO^3+4HO$; il forme alors une masse transparente, cristalline, déliquescente, soluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, qui se décompose par l'action de la chaleur, en laissant de l'arséniate de baryte comme résidu. L'eau de cristallisation de l'arsendiéthylate de baryte ne se dégage qu'incomplétement même à 120°.

Une dissolution d'acide arsendiéthylique, traitée par l'azotate d'argent, donne un précipité jaune floconneux : l'oxyde d'argent récemment précipité, ajouté à une dissolution d'acide arsendiéthylique, donne une substance jaune, insoluble. La combinaison d'acide arsendiéthylique et d'oxyde d'argent ainsi obtenue fournit une quantité d'argent variable. Lorsqu'on la dessèche, elle noircit rapidement, surtout avec l'aide de la chaleur, et se décompose en laissant dégager des vapeurs d'une odeur désagréable, qui sont quelquefois spontanément inflammables.

La dissolution d'acide arsendiéthylique donne, au bout de quelque temps, avec le sesquichlorure de fer, un précipité pulvérulent, peu soluble dans l'acide chlorhydrique ; avec l'acétate de plomb, un précipité blanc ; avec le sulfate de cuivre, un précipité vert pâle; avec l'azotate de protoxyde de mercure, un précipité blanc, insoluble dans l'acide azotique étendu. Le sel de bioxyde de mercure forme une masse cristalline, déliquescente.

ARSENTRIÉTHYLE.

L'arsentriéthyle constitue à l'état de pureté un liquide fortement réfringent, mobile, et possédant une odeur analogue à celle de l'hydrogène arsénié. Il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther, mais il est insoluble dans l'eau. Sous la pression de $0^m,36$, il commence à bouillir à 140°; pendant l'ébullition, il se sépare de l'arsenic, et le thermomètre monte peu à peu. A 16°,7, sa densité est de 1,151. Sa densité de vapeur, prise à l'aide de la méthode de Gay-Lussac, a été trouvée de 5,2783.

Exposé à l'air, l'arsentriéthyle répand des vapeurs abondantes et s'échauffe en absorbant de l'oxygène; il ne s'enflamme que rarement.

L'acide azotique concentré dissout l'oxyde d'arsentriéthyle avec déga-

gement de lumière et avec une sorte d'explosion. L'acide azotique de 1,42 de densité le dissout lentement, en dégageant du bioxyde d'azote et en formant de l'azotate d'oxyde d'arsentriéthyle. Il ramène, à chaud, l'acide sulfurique concentré à l'état d'acide sulfureux; mais il ne réduit pas les oxydes des métaux précieux.

L'arsentriéthyle se combine, comme le stibéthyle, avec 2 équivalents de chlore, de brôme et de soufre, et donne, avec 2 équivalents d'oxygène, un oxyde qui sature 2 équivalents d'acide.

Lorsqu'on ajoute peu à peu une dissolution alcoolique étendue de bichlorure de mercure, à une dissolution alcoolique d'arsentriéthyle, l'odeur diminue, et il se produit un précipité blanc; lorsqu'une nouvelle addition de bichlorure de mercure ne produit plus de précipité, on chauffe à 100° et on laisse refroidir la dissolution devenue claire : il se sépare ainsi un composé $Hg^2O,(C^4H^5)^3AsCl^2$, qui se présente sous la forme d'aiguilles blanches, soyeuses, inodores, tandis qu'il reste en dissolution dans la liqueur une autre combinaison qui n'a pas encore été étudiée. Les aiguilles soyeuses se dissolvent assez bien dans l'eau et dans l'alcool avec l'aide de la chaleur, mais elles sont peu solubles dans ces dissolvants à froid : chauffées dans un petit tube, elles fondent et se subliment en vapeurs blanches, en se décomposant partiellement : chauffées sur une lame de platine, elles brûlent avec une flamme livide; l'ammoniaque précipite de la dissolution de ces cristaux du protoxyde de mercure de couleur noire.

BIOXYDE D'ARSENTRIÉTHYLE.

Lorsqu'on laisse une solution d'arsentriéthyle s'évaporer lentement à l'air, il se forme de l'oxyde d'arsentriéthyle qui reste sous la forme d'un liquide oléagineux, répandant une faible odeur alliacée. Cette substance ainsi préparée, n'est pas pure. On l'obtient plus facilement, lorsque, après avoir épuisé par l'éther la masse obtenue par l'action de l'iodure d'éthyle sur l'arséniure de sodium, on reprend le résidu par l'alcool, qu'on évapore la solution alcoolique à siccité, et qu'on soumet le résidu à la distillation sèche.

L'oxyde d'arsentriéthyle se dissout facilement dans l'acide azotique étendu; il est insoluble dans l'acide sulfurique étendu et dans l'acide chlorhydrique.

SELS D'ARSENTRIÉTHYLE.

Bromure d'arsentriéthyle. — Le bromure d'arsentriéthyle $(C^4H^5)^3AsBr^3$ s'obtient en ajoutant une dissolution alcoolique de brôme à une dissolution alcoolique d'arsentriéthyle jusqu'à ce que la liqueur sente faiblement le brôme, et en évaporant à 100°. Il reste ainsi une masse cristalline, déliquescente, légèrement colorée en jaune : cette masse est soluble dans l'eau et dans l'alcool, mais elle ne se dissout pas dans l'éther; elle présente une saveur amère et une odeur qui, bien que n'étant pas intense, provoque l'éternument : cette masse fond par l'action de la chaleur et

brûle avec une flamme blanche ; par l'action du chlore ou de l'acide azotique, il s'en sépare du brôme ; par l'action de l'acide sulfurique, il s'en dégage des vapeurs d'acide bromhydrique.

Iodure d'arsentriéthyle. $As(C^4H^5)^3I^2$. — Lorsqu'on ajoute une solution éthérée d'iode à une solution éthérée d'arsentriéthyle, aussi longtemps que le mélange se décolore, l'iodure d'arsentriéthyle se sépare sous la forme d'un précipité floconneux, de couleur jaune de soufre.

Cette combinaison se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool, et très-difficilement dans l'éther. Elle est très-instable. Exposée à l'air, elle se colore immédiatement, et se transforme en un liquide épais. Les acides azotique et sulfurique en séparent immédiatement du soufre. Sa solution aqueuse précipite immédiatement l'azotate d'argent, l'acétate de plomb et le bichlorure de mercure.

Sulfure d'arsentriéthyle. $As(C^4H^5)^3S^2$. — Le sulfure d'arsentriéthyle se produit en faisant bouillir une solution éthérée du radical avec des fleurs de soufre lavées, et en décantant la liqueur dès que l'excès de soufre s'est déposé. Par le refroidissement, on obtient de beaux cristaux prismatiques de sulfure d'arsentriéthyle.

Ce corps se dissout facilement dans l'alcool, dans l'eau chaude et dans l'éther bouillant ; il est presque insoluble dans l'éther froid.

Il est inaltérable à l'air ; l'acide azotique concentré l'attaque vivement ; l'acide chlorhydrique en dégage une petite quantité d'hydrogène sulfuré. La solution aqueuse de sulfure d'arsentriéthyle précipite l'azotate d'argent en noir ; elle ne décompose, ni l'acétate de plomb, ni les sels de cuivre.

La potasse caustique ne paraît pas décomposer le sulfure d'arsentriéthyle.

ARSÉNÉTHYLIUM.

L'arsénéthylium se produit, comme le stibéthylium et le stibméthylium, par la combinaison d'un équivalent d'iodure d'éthyle avec un équivalent d'arsentriéthyle ; il n'a pas été isolé. Les combinaisons qu'il forme, se distinguent par leur stabilité et la facilité avec laquelle elles cristallisent.

Iodure d'arsénéthylium. — L'iodure d'éthyle et l'arsentriéthyle réagissent l'un sur l'autre, au bout de quelques heures, plus rapidement à froid qu'à chaud, et le mélange se prend en une masse cristalline.

L'iodure d'arsénéthylium cristallise ordinairement en longues aiguilles qui se colorent lorsqu'on les conserve pendant longtemps. Il se dissout dans l'eau et dans l'alcool, mais il est insoluble dans l'éther. Dans presque toutes ses réactions, il se comporte comme l'iodure de potassium. L'acide azotique et l'acide sulfurique concentré en séparent de l'iode. Lorsqu'on le chauffe, il se réduit en poudre et dégage des vapeurs blanches, qui s'enflamment à l'air, en même temps qu'il se sublime de l'arsenic.

La solution aqueuse d'iodure d'arsénéthylium est immédiatement décomposée par l'oxyde d'argent : il se forme de l'iodure d'argent et il reste en dissolution de l'oxyde d'arsénéthylium. Par l'évaporation de la liqueur filtrée à l'abri du contact de l'air, on obtient une masse blanche, très-alcaline, qui attire rapidement l'eau et l'acide carbonique de l'air.

Chlorure d'arsénéthylium. — Le chlorure d'arsénéthylium s'obtient en saturant, par l'acide chlorhydrique, une solution d'oxyde d'arsénéthylium; par l'évaporation de la liqueur, on obtient des cristaux déliquescents, renfermant de l'eau de cristallisation. Ces cristaux sont amers, très-solubles dans l'eau et dans l'alcool, insolubles dans l'éther; l'acide sulfurique en dégage de l'acide chlorhydrique; leur solution aqueuse donne immédiatement un précipité par l'action de l'azotate d'argent; le bichlorure de mercure forme dans la dissolution un précipité blanc, qui constitue une combinaison double. Lorsqu'on chauffe les cristaux d'arsénéthylium, ils commencent par fondre dans leur eau de cristallisation, qu'ils perdent peu à peu, avant de se décomposer complétement.

Une combinaison de chlorure d'arsénéthylium et de chlorure de platine $(C^5H^5)^4AsCl+PtCl^2$ se sépare au bout de quelque temps d'un mélange de dissolutions concentrées de chlorure d'arsénéthylium et de bichlorure de platine sous la forme de petits cristaux jaune orangé, qui sont très-peu solubles dans l'eau bouillante, se dissolvent à chaud dans l'acide chlorhydrique concentré, mais ne se séparent plus de cette dissolution par le refroidissement.

Bromure d'arsénéthylium. — Le bromure d'arsénéthylium $(C^4H^5)^4AsBr$ s'obtient en saturant par l'acide bromhydrique une dissolution d'oxyde d'arsénéthylium et en évaporant la dissolution; la masse saline blanche qui reste après l'évaporation, est déliquescente, soluble dans l'eau et dans l'alcool, inodore; elle possède une saveur amère; elle se comporte comme le bromure de potassium à l'égard des acides et des sels métalliques.

Sulfate d'oxyde d'arsénéthylium. $As(C^4H^5)^4O,HO,2SO^3$. — Le sulfate d'oxyde d'arsénéthylium est obtenu en précipitant une solution d'iodure d'arsénéthylium par une solution de sulfate d'argent renfermant un excès d'acide sulfurique. Par l'évaporation, on obtient le sulfate d'oxyde d'arsénéthylium sous la forme de cristaux grenus, acides et amers, solubles dans l'eau et dans l'alcool.

ARSENMÉTHYLES.

Lorsqu'on laisse tomber de l'iodure de méthyle par petites portions dans un petit ballon rempli d'acide carbonique, dans le fond duquel on a introduit de l'arséniure de sodium en poudre, il se produit un dégagement considérable de chaleur; en répétant les additions d'iodure de

méthyle jusqu'à ce que la dernière ne produise plus aucune élévation sensible de température et en soumettant le mélange à la distillation dans un courant d'acide carbonique, on obtient quatre produits : de l'iodure de méthyle inaltéré, une matière blanche cristallisée et un liquide pesant, composé de deux produits distincts. Ce liquide, qu'on n'obtient qu'en faible proportion, même en opérant sur une centaine de grammes de matière, est un mélange de deux produits, dont l'un, bouillant à la température de 120° environ, correspond au stibméthyle et à l'alcali phosphoré de M. Paul Thenard ; le second, bouillant à la température de 165° à 180°, jouit de toutes les propriétés du cacodyle, dont il possède en outre la composition. La matière cristallisée constitue l'iodure d'un radical $(C^2H^3)^4$, analogue au stibméthylium ; cette combinaison se forme en quantité considérable dans cette réaction, dont elle constitue le produit principal. (MM. Cahours et Riche.)

Une dissolution saturée de cette substance dans l'iodure de méthyle s'en sépare sous la forme de magnifiques tables, douées d'un grand éclat. Ce composé, bouilli avec de l'oxyde d'argent récemment précipité, se décompose en fournissant une liqueur fortement alcaline, qui donne, par l'évaporation dans le vide, des lames cristallines, très-déliquescentes, qui constituent l'*hydrate d'oxyde d'arsenméthylium* : la dissolution d'iodure d'arsenméthylium donne, par double décomposition, avec l'azotate ou le sulfate d'argent, de l'iodure de ce métal et de l'azotate, ou du sulfate d'oxyde d'arsenméthylium. Ces composés, qui sont très-solubles et fortement déliquescents, se séparent, par l'évaporation de leurs dissolutions dans le vide, sous la forme de beaux cristaux ; ces composés donnent à l'analyse des nombres qui correspondent aux formules :

$$(C^2H^3)^4AsO,AzO^5,$$
$$(C^2H^3)^4AsO,SO^3.$$

Si nous comparons la formule de l'iodure d'arsenméthylium avec celle de l'iodure de cacodyle, nous voyons que la première ne diffère de la seconde que par 2 équivalents de méthyle en plus. Si nous considérons en outre que, dans la réaction de l'iodure de méthyle sur l'arséniure de sodium, il ne se forme qu'une très-faible quantité de cacodyle, tandis qu'il se produit une proportion considérable d'arsenméthylium, il devient probable que ce dernier doit prendre naissance par l'action de l'iodure de méthyle sur le cacodyle ; l'expérience confirme en effet cette hypothèse : il se forme en même temps de l'iodure de cacodyle. Cette réaction peut s'expliquer par l'équation suivante :

$$2(C^2H^3I) + 2(C^4H^6As) = (C^2H^3)^4As,I + C^4H^6AsI.$$

Le bromure de méthyle réagit énergiquement sur le cacodyle et donne pareillement une belle matière cristallisée, très-déliquescente, qui constitue le bromure d'arsenméthylium et un liquide d'une odeur repoussante, qui est le bromure de cacodyle.

Si l'on remplace l'iodure de méthyle par l'iodure d'éthyle, il ne se pro-

duit rien au moment où l'on mélange les matières; mais si l'on abandonne le mélange à lui-même, il dépose graduellement de magnifiques cristaux, très-abondants, qui constituent l'iodure d'un nouveau radical, renfermant 2 molécules d'éthyle et 2 molécules de méthyle, unies à une molécule d'arsenic. Ce radical, que nous désignerons sous le nom d'*arsenméthyléthylium*, correspond, comme on le voit, à l'arsenméthylium, dans lequel 2 molécules de méthyle sont remplacées par 2 molécules d'éthyle; il se forme, dans cette réaction, de l'iodure de cacodyle. En effet,

$$2(C^4H^5I) + 2(C^4H^6As) = (C^2H^3)^2(C^4H^5)^2As,I + C^4H^6As,I.$$

La dissolution de ces cristaux, étant traitée par l'oxyde d'argent, donne, une liqueur très-alcaline; cette liqueur laisse déposer, par l'évaporation, des écailles cristallines, très-déliquescentes, qui constituent l'*oxyde d'arsenméthyléthylium* $(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2As,O$.

La dissolution de cet iodure donne pareillement, avec l'azotate et le sulfate d'argent, de l'iodure de ce métal, ainsi qu'un azotate et un sulfate bien cristallisés, dont la composition est présentée par

$$(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2AsO,AzO^5,$$
$$(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2AsO,SO^3.$$

Le bromure d'éthyle réagit un peu plus lentement que l'iodure sur le cacodyle, et donne du bromure d'arsenméthyléthylium et du bromure de cacodyle.

L'éther chlorhydrique se mêle très-bien avec le cacodyle. Ce liquide, placé avec le cacodyle dans un tube scellé à la lampe, ne paraît pas réagir sur ce dernier à la température ordinaire, au bout de quelques jours du moins; mais si l'on chauffe le tube à 180° ou 200°, il se sépare bientôt une huile qui gagne le fond du tube, dont la proportion va en augmentant graduellement, et qui contient dans sa masse de longues aiguilles incolores. Si on la distille en ne recueillant que la première moitié, il se forme par le refroidissement de la seconde moitié une quantité plus considérable des cristaux précédents, qui sont très-déliquescents et constituent le *chlorure d'arsenméthyléthylium* $(C^2H^3)^2(C^4H^5)^2AsCl$.

Une dissolution de bichlorure de platine, versée dans la dissolution aqueuse de ce chlorure, donne un précipité jaune qui se dissout, à la température de l'ébullition, dans un mélange de parties égales d'eau et d'alcool, et se dépose par le refroidissement en belles aiguilles rouge orangé.

Le bichlorure de mercure donne, avec cet iodure, un composé cristallin, incolore, qui se présente sous la forme de petites aiguilles blanches, satinées; le chlorure d'or forme avec cet iodure de petites aiguilles jaune d'or.

Le liquide qui, dans la préparation du chlorure d'arsenméthyléthylium, passe à la distillation, est du chlorure de cacodyle.

Le sulfure d'éthyle réagit pareillement sur le cacodyle, mais seulement

à chaud et fort lentement, et donne du *sulfure d'arsenméthyléthylium* cristallisant dans une huile jaunâtre qui n'est autre que le sulfure de cacodyle.

L'iodure d'amyle, chauffé avec le cacodyle, ne réagit sur ce corps qu'au bout de deux à trois jours, à une température d'environ 180°, et donne naissance à des cristaux très-brillants, nacrés, formés de larges tables très-minces, nageant dans un liquide huileux, bouillant vers 160°.

Ces cristaux, bien séchés dans le vide, constituent l'iodure d'*arsenméthylamylium* $(C^2H^3)^2(C^{10}H^{11})^2As,I$.

Le liquide huileux présente toutes les propriétés de l'iodure de cacodyle.

Ce nouvel iodure donne, comme les précédents, avec l'oxyde, l'azotate, le sulfate d'argent et de l'iodure de ce métal, de l'*oxyde*, du *sulfate*, de l'*azotate d'oxyde d'arsenméthylamylium*, dont la composition est exprimée par les formules :

$$(C^2H^3)^2(C^{10}H^{11})^2As,O,$$
$$(C^2H^3)^2(C^{10}H^{11})^2AsO,SO^3,$$
$$(C^2H^3)^2(C^{10}H^{11})^2AsO,AzO^5.$$

Lorsqu'on chauffe de l'iodure de méthyle avec de l'arsenic métallique à une température d'environ 200°, celui-ci disparaît, et l'on obtient une grande quantité de cristaux rouge orangé qui se présentent sous la forme de larges tables imprégnées d'un liquide brunâtre; séchés entre des papiers, ils donnent à l'analyse des nombres qui conduisent à la formule $(C^2H^3)^4AsI,AsI^3$, ce qui montre que ce composé est une combinaison d'iodure d'arsenméthylium. Si l'on soumet ces cristaux à la distillation, ils se détruisent en donnant une huile, douée d'une odeur pénétrante, qui excite le larmoiement et qui est un mélange de plusieurs substances. La substance la moins volatile, qui bout vers 170°, possède la composition de l'iodure de cacodyle; si on la distille avec de l'amalgame de zinc, elle donne un liquide incolore, possédant une forte odeur arsenicale, s'enflammant à l'air et doué de toutes les propriétés du cacodyle. La partie la plus volatile laisse déposer de longues aiguilles blanches, d'une grande beauté, isomères de l'iodure de cacodyle. (M. Cahours et Riche.)

Si l'on introduit de l'arséniure de zinc avec de l'iodure de méthyle dans des tubes scellés à la lampe, et qu'on chauffe à une température de 175° à 180°, l'iodure de méthyle disparaît complétement, et l'on obtient une masse solide, cohérente, de couleur grisâtre, qui se dissout assez bien dans l'alcool bouillant. L'évaporation de la liqueur alcoolique fournit de beaux cristaux prismatiques, entièrement incolores et très-brillants, dont on peut représenter la composition par la formule suivante :

$$C^8H^{12}ZnAsI^2 = C^8H^{12}AsI,ZnI.$$

Si l'on projette la combinaison zincique dans une lessive bouillante de potasse caustique, il se sépare une huile pesante qui ne tarde pas à se concréter par le refroidissement. La matière étant réduite en poudre, puis abandonnée pendant vingt-quatre heures au contact de l'air, la potasse qui la souillait, se carbonate, et si l'on reprend alors le produit par

l'alcool absolu, celui-ci laisse séparer par l'évaporation une matière cristallisée en beaux prismes incolores, qui n'est autre que l'iodure d'arsenméthylium. La potasse retient en dissolution de l'oxyde de zinc qu'on peut facilement séparer en saturant la liqueur par l'acide chlorhydrique et précipitant par le carbonate de soude.

Avec l'arsenic libre et l'iodure de méthyle, on obtient de même

$$C^8H^{12}As^2I^4 = C^8H^{12}AsI,AsI^3.$$

Traité par une dissolution chaude et concentrée de potasse caustique, ce produit se dédouble à la manière du précédent, et donne de l'arsénite de potasse, de l'iodure de potassium et de l'iodure d'arsenméthylium.

Si, au lieu d'opérer comme précédemment, on évapore le mélange à sec et si on le distille, en ayant soin de remplir préalablement l'appareil d'un gaz inerte, on recueille dans le récipient un produit huileux dont l'odeur rappelle l'hydrogène arsénié et qui est formé d'*arsentriméthyle* parfaitement pur.

Les iodures doubles, obtenus par les méthodes que nous venons de décrire, nous fournissent le meilleur mode de préparation qu'il soit possible d'employer à l'égard des composés :

$$As(C^2H^3)^3,$$
$$As(C^2H^3)^4I.$$

En traitant l'arsentriméthyle par l'iodure d'éthyle et l'arsentriéthyle par l'iodure de méthyle, les mélanges ne tardent pas à se concréter, et l'on obtient des produits parfaitement cristallisés, entièrement isomorphes avec les iodures d'arsenméthylium et d'arsénéthylium, dont la composition est exprimée par les formules

$$As(C^2H^3)^3(C^4H^5)I \text{ et } As(C^4H^5)^3(C^2H^3)I.$$

(M. Cahours.)

L'arsentriméthyle pur est un liquide incolore et très-liquide qui bout au-dessous de 100°. Il forme avec l'oxygène un composé très-déliquescent, susceptible de fournir, par une exposition dans le vide, de beaux cristaux qui se liquéfient promptement au contact de l'air. Il s'unit facilement au soufre en formant de magnifiques prismes incolores qu'on obtient très-nets et très-volumineux en évaporant lentement une solution aqueuse ou alcoolique. Il se combine pareillement avec l'iode et le brome. Ces divers composés sont représentés par les formules :

$$As(C^2H^3)^3O^2,$$
$$As(C^2H^3)^3S^2,$$
$$As(C^2H^3)^3Br^2,$$
$$As(C^2H^3)^3I^2.$$

On sait que le cacodyle est l'arsendiméthyle. On peut, dans certains cas, lui enlever 1 équivalent de méthyle pour le transformer en *arsenmonométhyle*.

Cette transformation peut être opérée par les deux méthodes suivantes :

1° Par l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide cacodylique, il se forme du chloroxyde de phosphore et du trichlorure de cacodyle (trichlorure d'arsendiméthyle) :

$$2PhCl^5 + \underbrace{As(C^2H^3)^2O^3,HO}_{\text{Acide cacodylique.}} = \underbrace{As(C^2H^3)^2Cl^3}_{\text{Trichlorure de cacodyle.}} + 2PhCl^3O^2 + HCl.$$

Le trichlorure de cacodyle, qui peut aussi être obtenu par l'action du chlore sur le chlorure de cacodyle, et qui cristallise très-facilement, est une des combinaisons les plus instables de la chimie. Enfermé dans des tubes bouchés et exposé à la température moyenne de l'été, il se décompose souvent du jour au lendemain, et immédiatement lorsqu'on le chauffe à 40° ou 50° en chlorure de méthyle et en *bichlorure d'arsenmonométhyle*. (M. BAEYER.)

2° Lorsqu'on fait réagir pendant longtemps le gaz chlorhydrique sur l'acide cacodylique, il se liquéfie, et donne naissance à des gouttes oléagineuses en même temps qu'il se dégage du chlorure de méthyle. Le corps oléagineux formé est du *bichlorure d'arsenmonométhyle :*

$$\underbrace{AsC^2H^3)^2O^3,HO}_{\text{Acide cacodylique.}} + 3HCl = \underbrace{As(C^2H^3)Cl^2}_{\text{Bichlorure d'arsenmonométhyle.}} + 2H^2O^2 + (C^2H^3)Cl.$$

Ce bichlorure forme le point de départ d'une série de combinaisons renfermant 1 équivalent d'arsenic et 1 équivalent de méthyle. Il se comporte comme le chlorure d'un radical $As(C^2H^3)$.

Le chlore étant remplacé par de l'oxygène ou par du soufre, il se forme de l'*oxyde* ou du *sulfure d'arsenmonométhyle*, combinaisons cristallisables qui n'ont pas la moindre ressemblance avec les composés correspondants du cacodyle. L'oxyde d'arsenmonométhyle, en absorbant de l'oxygène, se transforme en *acide arsénomonométhylique*. Lorsqu'on fait réagir le chlore sur le bichlorure d'arsenmonométhyle, il fixe 2 équivalents de chlore et se transforme en *tétrachlorure d'arsenmonométhyle* $As(C^2H^3)Cl^4$, composé cristallin, encore plus instable que le trichlorure de cacodyle, et qui se dédouble avec la plus grande facilité en chlorure de méthyle et en chlorure d'arsenic. (M. BAEYER.)

BORÉTHYLE. — ÉTHIDE BORIQUE. $Bo(C^4H^5)^3$.

Lorsqu'on met du zincéthyle en excès en contact avec du borate d'éthyle tribasique $BoO^3,3(C^4H^5O)$, la température du mélange s'élève peu à peu pendant une demi-heure. Lorsqu'on soumet ensuite le liquide à la distillation, l'ébullition commence à 94°, et, entre cette température et celle de 130°, il passe une quantité considérable d'un liquide incolore.

La distillation cesse ensuite brusquement et le thermomètre monte avec rapidité. Pour éviter la formation de produits accessoires, il convient alors d'interrompre l'opération ; le résidu se prend en une masse cristalline, qui est une combinaison d'éthylate de zinc et de zincéthyle. Lorsqu'on rectifie le produit distillé, celui-ci commence à bouillir à 70°, mais le thermomètre s'élève rapidement jusqu'à 95°, et, à cette température, les deux derniers tiers du liquide ont passé ; on les recueille à part. Ce produit, après avoir été rectifié une seconde fois, passe à la distillation entre 95° et 97°. Cette combinaison est le boréthyle ou éthide borique.

Le boréthyle est un liquide incolore, mobile, doué d'une odeur piquante. Ses vapeurs irritent fortement les muqueuses et provoquent le larmoiement. Sa densité est de 0,6961 à 23°. Il bout à 95°. Sa densité de vapeur est de 3,4006.

Le boréthyle n'est pas facilement décomposé par l'eau, dans laquelle il n'est pas soluble. L'iode agit à peine sur ce corps. Mêlé à l'acide azotique concentré, le boréthyle n'éprouve aucune altération pendant quelques minutes ; mais il est ensuite oxydé avec violence, et il se sépare de l'acide borique. La vapeur de boréthyle produit au contact de l'air atmosphérique une fumée blanc bleuâtre. Le liquide lui-même s'enflamme spontanément au contact de l'air et brûle avec une magnifique flamme verte et fuligineuse ; il fait explosion au contact de l'oxygène pur. Lorsqu'on le soumet à une oxydation lente dans un ballon où l'on fait arriver d'abord de l'air sec, puis de l'oxygène, il se forme un liquide incolore, bouillant à une température plus élevée que le boréthyle, mais qui ne peut pas être distillé à la pression ordinaire. Dans un courant de gaz carbonique, ce produit se volatilise complétement : par la distillation dans le vide, on peut l'obtenir pur, et sa composition est alors exprimée par la formule :

$$Bo\begin{cases} C^4H^5 \\ C^4H^5O^2 \\ C^4H^5O^2 \end{cases}$$

Cette combinaison représente par conséquent le diéthylate d'un dioxéthide borique :

$$Bo\begin{cases} C^4H^5 \\ O \\ O \end{cases}$$

Ce composé se dissout instantanément dans l'eau en se dédoublant en alcool et en une substance cristalline, blanche, volatile, qui peut être sublimée sans altération dans un courant d'acide carbonique. Ainsi sublimé, il se présente sous forme de magnifiques écailles, analogues à celles de la naphtaline. L'analyse lui assigne pour composition la formule

$$Bo\begin{cases} C^4H^5 \\ HO^2 \\ HO^2 \end{cases}$$

Le composé $Bo\begin{cases}C^4H^5\\HO^2\\HO^2\end{cases}$, qui représente le dihydrate de dioxéthide borique, possède une odeur éthérée agréable et une saveur douce très-intense. Exposé à l'air, il se volatilise lentement à la température ordinaire, en se décomposant partiellement et en laissant toujours un faible résidu formé d'acide borique. Sa vapeur possède une odeur sucrée intense. Il rougit le papier de tournesol, bien que, sous d'autres rapports, ses propriétés acides soient peu prononcées. Il se dissout facilement dans l'eau, l'alcool et l'éther. A une douce chaleur, il fond, et, à une température élevée, il bout en se décomposant partiellement.

(MM. FRANKLAND et DUPPA.)

Lorsqu'on chauffe l'éthide borique à 99° avec de l'acide chlorhydrique concentré sur du mercure, il se dégage de l'hydrure d'éthyle, et il se forme un composé chloré $Bo\begin{cases}C^4H^5\\C^4H^5\\Cl\end{cases}$, conformément à l'équation :

$$\underbrace{Bo\begin{cases}C^4H^5\\C^4H^5\\C^4H^5\end{cases}}_{\text{Éthide borique.}} + HCl = \underbrace{Bo\begin{cases}C^4H^5\\C^4H^5\\Cl\end{cases}}_{\text{Chloréthide borique.}} + \underbrace{\begin{matrix}C^4H^5\\H\end{matrix}}_{\text{Hydrure d'éthyle.}}$$

L'éthide borique absorbe le gaz ammoniac sec avec une extrême énergie. Il se forme un liquide oléagineux qui ne peut être distillé que dans le vide et qui renferme $AzH^3Bo(C^4H^5)^3$. (M. FRANKLAND.)

BORMÉTHYLE. — MÉTHIDE BORIQUE.

Le borméthyle est gazeux ; pour l'obtenir à l'état de pureté, il faut le combiner d'abord avec l'ammoniaque. On opère de la manière suivante :

60 grammes d'éther borique environ sont mélangés dans un petit flacon avec un peu plus de leur volume d'une solution éthérée de zinc-méthyle, et le flacon est placé pendant quelques heures dans un mélange réfrigérant. Au bout de ce temps, la réaction est terminée ; le flacon est mis en communication, à l'aide d'un tube recourbé, avec un second flacon vide et entouré d'un mélange réfrigérant, et enfin avec un troisième flacon renfermant environ 15 grammes d'une forte solution d'ammoniaque. L'air ayant été chassé de l'appareil par un courant d'azote, on enlève le premier flacon du mélange réfrigérant. Aussitôt un faible dégagement de gaz se manifeste et est entretenu en plaçant le flacon dans l'eau froide qu'on chauffe graduellement. En passant dans le vase entouré d'un mélange réfrigérant, le gaz se dépouille de vapeurs d'éther et de zinc méthyle, et, pénétrant ensuite dans le troisième flacon, il est

absorbé par l'ammoniaque. Pour le mettre en liberté, il suffit d'ajouter de l'acide sulfurique faible à la solution ammoniacale. Le gaz se dégage et est recueilli sur le mercure après avoir passé dans un tube de Liebig renfermant de l'acide sulfurique concentré.

Le méthide borique est un gaz incolore, qui possède une odeur particulière, pénétrante, désagréable et provoquant le larmoiement. Sa densité est de 1,93137. Il reste gazeux à — 16° à la pression ordinaire ; mais, sous une pression de 3 atmosphères, il se condense à 10° en un liquide incolore, transparent et très-mobile. Il est peu soluble dans l'eau, mais très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Au contact de l'air, il s'enflamme spontanément, brûlant avec une flamme brillante, qui est excessivement fuligineuse si le volume de la flamme est considérable. Lorsqu'il se dégage dans l'air par un tube de 1 dixième de pouce de diamètre, la quantité de fumée produite est vraiment extraordinaire, et il suffit que, dans ces conditions, 2 à 3 pouces cubes de gaz se consument dans l'air pour que l'atmosphère d'une chambre spacieuse se remplisse de flocons d'une matière carbonée. Ce curieux phénomène est probablement dû, en partie du moins, à la formation d'une couche superficielle d'acide borique qui enveloppe les particules de charbon et empêche leur combustion. Mêlé subitement à l'air atmosphérique ou à l'oxygène, le méthide borique fait explosion avec une grande violence.

Le méthide borique et l'éthide borique éprouvent deux sortes de combustions spontanées lorsqu'ils s'échappent dans l'air. Lorsqu'ils se dégagent très-lentement par un tube effilé, ils brûlent avec une flamme bleu pâle, invisible pendant le jour, et dont la température est tellement basse, qu'on peut y plonger le doigt pendant quelque temps sans inconvénient. Dans ces circonstances, une oxydation partielle s'accomplit, et les produits formés possèdent cette odeur particulière qui caractérise l'éthide borique et le méthide borique. Mais lorsque ces deux corps se dégagent rapidement dans l'air, la flamme bleu pâle et presque froide est remplacée par une flamme verte, brillante et chaude.

Le bioxyde d'azote et l'iode sont sans action sur le méthide borique. L'acide chromique est réduit par le méthide borique. Lorsqu'on fait passer le méthide borique, à travers l'eau, dans une atmosphère de chlore, chaque bulle s'enflamme avec une sorte d'explosion, et il se sépare du charbon.

Lorsqu'on mêle des volumes égaux de gaz ammoniac sec et de méthide borique, les deux gaz disparaissent, et il se forme un composé blanc, volatil, cristallin. Le même corps se produit lorsqu'on fait passer du méthide borique dans une solution d'ammoniaque. Ce composé renferme $AzH^3 + Bo(C^2H^3)^3$. Il se dépose de sa solution éthérée en magnifiques cristaux arborescents qui se volatilisent rapidement et sans résidu lorsqu'ils sont exposés à l'air. Ils possèdent une saveur caustique et amère, et une odeur particulière. Le méthide ammonioborique fond à 56° et bout à environ 110°. Chauffé dans un courant d'air, ou mieux d'acide

carbonique, il se sublime à une douce chaleur et se condense en magnifiques cristaux arborescents. Le méthide ammonioborique est formé de volumes égaux de méthide borique et d'ammoniaque unis sans condensation : sa densité de vapeur est de 1,25.

Le méthide borique se combine avec la potasse, la soude, la chaux, la baryte. La combinaison de méthide borique et de potasse, saturée de gaz méthide borique, se dessèche dans le vide en une masse gommeuse. On peut préparer ce corps en décomposant le méthide ammonioborique par une solution alcoolique de potasse et en évaporant dans le vide. Sa composition répond à la formule $KO,Bo(C^2H^3)^3$.

Les combinaisons du méthide borique avec la soude, la baryte et la chaux, se préparent en faisant absorber le gaz par les solutions caustiques correspondantes. Elles sont solubles dans l'eau et possèdent une réaction alcaline. (M. FRANKLAND.)

SODIUM-ÉTHYLE.

Le sodium est presque sans action sur l'iodure d'éthyle sec à des températures qui ne dépassent pas 100°. L'éther, ajouté au mélange, donne une réaction plus prononcée, et il se forme, soit à froid, soit à 100°, une substance bleue, qui est une modification de l'iodure de sodium. Il ne se forme jamais du sodium-éthyle dans ces conditions.

Pour préparer ce composé, on introduit un morceau de sodium dans un tube rempli de gaz de l'éclairage. On y ajoute environ dix fois son poids de zincéthyle; le tube est alors fermé à la lampe et plongé dans l'eau froide où il est maintenu pendant plusieurs jours en agitant de temps en temps.

Le sodium se dissout peu à peu dans le liquide et en précipite une quantité équivalente de zinc. Au bout de quelques jours, le tube ne renferme que du zinc métallique, et un liquide transparent et incolore formé par l'excès de zincéthyle, tenant en dissolution une combinaison de zincéthyle avec du sodium-éthyle. Cette combinaison se sépare par le refroidissement sous la forme de belles tables rhomboïdales. En chauffant le liquide dans un courant d'hydrogène aussi longtemps qu'il passe du zincéthyle, il reste un résidu cristallin, fusible à 27°. Ces cristaux, traités par l'eau, dégagent de l'hydrure d'éthyle pur.

La quantité de ce gaz qui se dégage dans ces circonstances, s'accorde sensiblement avec la formule

$$2ZnC^4H^5 + NaC^4H^5.$$

La combinaison renfermant le sodium-éthyle s'oxyde avec une grande facilité. Au contact de l'air, elle s'enflamme et brûle avec une sorte d'explosion en laissant un résidu fortement alcalin. On peut admettre que le sodium-éthyle uni au zincéthyle forme une combinaison renfermant,

des équivalents égaux de sodium et d'éthyle. Il se forme en vertu de la réaction suivante :

$$4\left\{\begin{matrix}Zn\\C^4H^5\end{matrix}\right\} + \left\{\begin{matrix}Na\\Na\end{matrix}\right\} = \left\{\begin{matrix}Zn\\Zn\end{matrix}\right\} + 2\left[\begin{matrix}Na\\C^4H^5\end{matrix}\right\} + 2\left\{\begin{matrix}Zn\\C^4H^5\end{matrix}\right].$$

Le sodium-éthyle n'a pas pu être isolé.

En chauffant les cristaux dont il s'agit, il se dégage des gaz, et il reste comme résidu un mélange de sodium et de zinc sans charbon. Chauffé au bain-marie avec du potassium, le sodium-éthyle donne de même un dégagement de gaz, et il laisse séparer du zinc métallique, en même temps qu'il se forme un alliage liquide de zinc et de potassium. Les cristaux absorbent l'acide carbonique en formant du propionate de soude. L'oxyde de carbone lui-même réagit sur ces cristaux. La solution des cristaux dans le zincéthyle absorbe le cyanogène en formant une solution brune.

Potassium-éthyle. — Le potassium réagit sur le zincéthyle d'une manière encore plus énergique que le sodium.

Les produits formés sont analogues dans les deux cas. On obtient avec le potassium des cristaux solubles dans l'excès de zincéthyle.

En réagissant sur ce dernier radical, le lithium forme de même une combinaison cristalline.

Le calcium attaque le zincéthyle, tandis que le magnésium est sans réaction, même à 100°. (M. WANKLYN.)

ACTION DU MAGNÉSIUM SUR LES IODURES D'ÉTHYLE ET DE MÉTHYLE.

MAGNÉSÉTHYLE. C^4H^5Mg.

Ce composé s'obtient, en plaçant de la limaille de magnésium dans un long tube de verre de petit diamètre et à parois très-résistantes, fermé à l'une de ses extrémités. En versant sur le métal quelques centimètres cubes d'iodure d'éthyle, il se produit aussitôt une vive réaction qui se manifeste par une notable élévation de température. Cette action est modérée au moyen d'affusions d'eau froide, et dès que le tube a repris la température ambiante, on le ferme à la lampe, puis on le chauffe au bain d'huile entre 120° et 130° pendant quelques heures. Il reste dans le tube une masse blanche, solide, qui renferme tout à la fois de l'iodure de magnésium, de l'iodure d'éthyle qui n'a pas éprouvé d'altération, et finalement, un liquide incolore, très-odorant, très-volatil, possédant une odeur alliacée, qui s'enflamme à l'air et décompose avec violence l'eau sur laquelle on le projette.

Le produit brut retiré des tubes est introduit dans une petite cornue préalablement remplie d'hydrogène, et chauffé modérément. L'iodure d'éthyle passe alors à la distillation avec la nouvelle substance, tandis

que l'iodure terreux reste comme résidu. Des rectifications ménagées permettent de séparer le produit inflammable de l'excès d'éther iodhydrique.

L'iodure de méthyle se comporte avec le magnésium exactement de la même manière que l'iodure d'éthyle ; l'attaque est vive ; il y a dégagement de chaleur, et l'on observe ici comme précédemment la formation d'une matière blanche que la distillation sépare en iodure de méthyle intact et en un liquide mobile très-odorant, inflammable à l'air et décomposant l'eau subitement, avec dégagement d'un gaz qui n'est autre que le gaz des marais; il se sépare en outre des flocons de magnésie.

Dans l'action réciproque du magnésium et de l'iodure d'éthyle, il y a production d'une grande quantité de gaz. Ceux-ci sont partiellement absorbés par le brôme avec formation de liqueur des Hollandais bromée. La portion sur laquelle le brôme n'agit pas, se liquéfie, du moins partiellement, sous l'influence du froid produit par un mélange de glace en poudre et de chlorure de calcium cristallisé, ce qui semble bien indiquer la présence du carbure d'hydrogène C^8H^{10}. (M. Cahours.)

L'action du magnésium sur l'iodure d'éthyle est donc entièrement comparable à celle que le zinc exerce sur cet éther, et peut se formuler d'une manière semblable :

$$C^4H^5I + 2Mg = C^4H^5Mg + IMg.$$
$$2(C^4H^5I) + 2Mg = 2MgI + C^8H^{10},$$
$$C^8H^{10} = C^4H^4 + C^4H^6.$$

ACTION DE L'ALUMINIUM SUR LES IODURES D'ÉTHYLE ET DE MÉTHYLE.

ALUMINÉTHYLE.

L'aluminium n'exerce à froid aucune action sur l'iodure d'éthyle; à la température de 100°, l'attaque devient très-manifeste ; en maintenant le mélange pendant vingt-quatre heures à 130° dans des tubes scellés à la lampe, la réaction est complète.

Des vapeurs blanches très-épaisses se manifestent au début ; le métal disparaît graduellement, et l'on obtient finalement un liquide visqueux qui répand à l'air des fumées abondantes. Le contenu des tubes, soumis à la distillation dans une cornue remplie d'hydrogène, donne un liquide incolore qui possède une odeur pénétrante et désagréable, et qui présente quelque analogie avec l'essence de térébenthine altérée. Il fume fortement à l'air et décompose l'eau d'une manière subite avec une véritable explosion en produisant de l'alumine et de l'acide iodhydrique, ainsi qu'un gaz inflammable qui brûle avec une flamme d'un bleu pâle. Il bout entre 340° et 350°. Ce liquide, en tombant goutte à goutte dans un flacon de chlore ou d'oxygène, s'enflamme immédiatement et brûle avec une flamme violette. Le zincéthyle attaque vivement cette combinaison en

fournant de l'iodure de zinc, ainsi qu'un liquide très-inflammable, qui probablement est l'aluminéthyle.

L'iodure de méthyle attaque l'aluminium de la même manière.

Le glucinium paraît se comporter d'une façon analogue.

(M. CAHOURS.)

ZINCÉTHYLE. C^4H^5Zn.

Le zincéthyle se produit par l'action du zinc sur l'iodure d'éthyle.

La matière blanche, restée dans le tube qui a servi pour préparer l'éthyle, se compose d'iodure de zinc et de zincéthyle.

Ce corps a été découvert par M. Frankland, qui avait indiqué, en 1849, le mode de production du zincométhyle.

Le zincéthyle est liquide, incolore et transparent, d'une odeur pénétrante ; il réfracte fortement la lumière et possède une odeur pénétrante : sa densité est égale à 4,259. Sa formule C^4H^5Zn correspond à 2 volumes de vapeur. Il paraît résulter du remplacement de l'iode dans l'éther iodhydrique par 1 équivalent de zinc.

Bien que le zincéthyle se distingue par des affinités très-énergiques qui le placent en tête des corps électro-positifs, il est néanmoins incapable de se combiner directement avec les radicaux électro-négatifs; car toutes ses réactions sont des doubles décompositions dans lesquelles ses éléments se séparent.

Lorsqu'on délaye quelques gouttes de zincéthyle dans de l'éther pour prévenir son inflammation, et qu'on introduit ce liquide dans un tube rempli d'air et placé sur la cuve à mercure, l'oxygène est absorbé rapidement, et il se forme une masse blanche, amorphe, formée de zinc, d'éthyle et d'oxygène. Cette masse n'est cependant pas de l'oxyde de zincéthyle, mais bien un mélange de différentes substances dont la composition n'est pas encore bien établie.

Au contact de l'oxygène ou de l'air atmosphérique, le zincéthyle s'enflamme instantanément et brûle avec une belle flamme bleue bordée de vert, en répandant une fumée blanche. Un corps froid que l'on tient dans la flamme se recouvre de taches noires bordées de blanc.

L'oxydation du zincéthyle s'accomplit d'une manière plus régulière, lorsqu'on dirige lentement un courant d'oxygène dans ce radical mélangé avec trois fois son volume d'éther ; si l'on a soin d'agiter continuellement le liquide, il se forme un précipité blanc. Dès que l'oxydation est complète, on fait passer à travers l'appareil un courant d'air jusqu'à ce que l'éther soit complétement enlevé. Le résidu, desséché dans une cloche au-dessous de l'acide sulfurique, se présente sous la forme d'une masse blanche, poreuse, amorphe, douée d'une odeur éthérée. Lorsqu'on la chauffe, cette matière n'éprouve aucune altération jusqu'à 90° : à cette température, elle se décompose avec une sorte d'explosion, en donnant un résidu jaune, qui laisse dégager continuellement un gaz

inflammable, lorsqu'on la porte de 150° au rouge. Cette matière paraît être formée d'un mélange de plusieurs corps.

Elle est énergiquement décomposée par l'eau avec formation d'oxyde de zinc et d'alcool. Cette réaction semble démontrer que le produit de l'oxydation du zincéthyle renferme principalement de l'éthylate de zinc ZnO,C^4H^5O que l'eau décompose en hydrate de zinc et en alcool :

$$ZnO,C^4H^5O + 2HO = C^4H^6O,HO + ZnO,HO.$$

On a découvert en outre une certaine quantité d'acétate de zinc et d'hydrate de zinc parmi les produits d'oxydation du zincéthyle. La réaction de l'oxygène sur ce radical en présence de l'éther peut donc être exprimée par les équations suivantes :

$$C^4H^5Zn + O^2 = C^4H^5O,ZnO.$$
$$C^4H^5Zn + C^4H^5O + O^4 = ZnO,C^4H^3O^3 + C^4H^5H + HO.$$
$$C^4H^5O,ZnO + 2HO = ZnO,HO + C^4H^5O,HO.$$

La formation de l'éthylate de zinc dans cette circonstance est un fait digne d'intérêt.

Lorsqu'on ajoute quelques centigrammes d'iode à du zincéthyle, il se manifeste une réaction extrêmement énergique, qui est accompagnée d'un dégagement de chaleur et de lumière. En présence de l'éther, cette réaction est plus modérée. Pour l'étudier, on refroidit à —20° une solution de zincéthyle dans l'éther anhydre, et finalement de l'iode en poudre fine jusqu'à ce qu'une faible coloration de la liqueur indique que l'iode a été ajouté en léger excès. Une portion de cette liqueur, évaporée dans le vide laisse un résidu blanc et cristallin d'iodure de zinc. Une autre portion donne, par la distillation fractionnée, de l'éther et de l'iodure d'éthyle. Ces expériences démontrent que les éléments du zincéthyle se séparent en présence de l'iode, qui se porte sur le zinc et sur l'éthyle, comme le montre l'équation suivante :

$$C^4H^5Zn + I^2 = C^4H^6I + ZnI.$$

La réaction du brome sur le zincéthyle est très-énergique et accompagnée d'explosions dangereuses, même lorsqu'on mélange des solutions éthérées refroidies. Pour l'étudier, il faut suspendre un tube contenant du brôme dans un flacon renfermant une solution éthérée de zincéthyle. Les vapeurs de brôme sont absorbées peu à peu, et il se forme du bromure d'éthyle et du bromure de zinc.

Le zincéthyle s'enflamme dans le chlore : il se forme de l'acide chlorhydrique, du chlorure de zinc, et il se dépose du charbon.

La fleur de soufre, soigneusement desséchée, réagit à peine sur une solution éthérée de zincéthyle; mais, lorsqu'on chauffe doucement, le soufre disparaît peu à peu; il se forme un précipité blanc, floconneux, et il se manifeste une odeur de sulfure d'éthyle. Le principal produit de cette réaction est le mercaptide de zinc :

$$C^4H^5Zn + S^2 = C^4H^5S,ZnS.$$

D'un autre côté, il paraît se former une petite quantité de sulfure de zinc et de sulfure d'éthyle.

L'eau décompose instantanément le zincéthyle avec formation d'oxyde de zinc et d'hydrure d'éthyle :

$$C^4H^5Zn + HO = C^4H^5,H + ZnO.$$

Les acides étendus d'eau et les hydracides décomposent de même le zincéthyle en hydrure d'éthyle et en sels de zinc.

PRÉPARATION DU ZINCÉTHYLE. — Lorsqu'on veut obtenir de grandes quantités de zincéthyle, on emploie un appareil dont la disposition ingénieuse, due à M. Frankland, permet d'opérer sans danger. Cet appareil se compose d'un cylindre de fonte, long de $0^m,50$, large de $0^m,08$, épais de $0^m,017$, fermé par un bout et terminé à l'autre par un rebord annulaire sur lequel s'appuie un couvercle de fonte que l'on peut serrer à volonté au moyen de boulons à vis. Deux ouvertures sont pratiquées dans ce couvercle : à l'une d'elles s'adapte un tube de fonte bouché à l'une de ses extrémités, qui, lorsque le couvercle est fixé, entre complétement dans le cylindre; à l'autre ouverture est placée une soupape de cuivre, qui est maintenue sur l'orifice par un fil résistant de même métal. Après avoir rempli d'eau le cylindre de fonte, on y introduit, dans plusieurs tubes de verre scellés à la lampe, un mélange bien sec de zinc en grenailles et d'éther iodhydrique. On pose successivement sur le rebord annulaire un cercle de plomb, puis le couvercle de fonte; enfin on serre fortement les boulons à vis. Cette fermeture étant hermétique, une pression très-grande s'exerce sur les tubes de verre quand on chauffe l'appareil, et contre-balance les effets de la pression que ces tubes supportent intérieurement. Comme la réaction du zinc sur l'éther iodhydrique ne s'opère qu'à + 150°, on doit, pour connaître la température de l'eau que contient l'appareil, remplir de mercure le petit tube de fonte adapté au couvercle du cylindre et y plonger un thermomètre.

Au bout de dix-huit heures, il ne reste plus que des traces d'éther iodhydrique non décomposé. On laisse refroidir lentement l'appareil; on ouvre les tubes, et on les chauffe après les avoir mis en communication avec un récipient rempli d'acide carbonique.

L'éther distille d'abord : il passe du zincéthyle vers 140°; mais ce n'est que vers 190° que les dernières portions de ce composé se volatilisent. Il suffit, pour séparer l'éther du zincéthyle, de chauffer le mélange dans une cornue que l'on adapte à un récipient rempli d'acide carbonique, dès que la température s'est élevée à 150°. (M. FRANKLAND.)

Lorsqu'on fait passer du gaz ammoniac sec dans une dissolution éthérée de zincéthyle, le gaz ammoniac est absorbé rapidement et il se dégage bientôt une grande quantité d'hydrure d'éthyle, il se sépare ensuite de la *zincamide*. Cette décomposition est exprimée par l'équation :

$$AzH^3 + ZnC^4H^5 = AzH^2Zn + C^4H^6.$$

Lorsque, dans le but de modérer la réaction, on met l'aniline en contact avec une dissolution éthérée de zincéthyle, il se dégage de l'hydrure d'éthyle avec production de chaleur, et la liqueur se prend en une masse blanche, demi-solide : il se forme, dans ce cas, de la *zincophénilimide* $Az(C^{12}H^5)HZn$, qui, mise en contact avec l'eau, régénère l'aniline.

Lorsqu'on fait réagir le zincéthyle sur la diéthylamine, il se produit avec l'aide de la chaleur de la *diéthylzincamine* $Az(C^4H^5)Zn$.

Le zincéthyle pur n'agit pas sur l'oxamide à la température ordinaire ; mais, à 100°, il se produit une réaction violente et il se dégage de l'hydrure d'éthyle : le résidu contient de la *zincoximide* $Az(C^2O^2)HZn$, combinée avec du zincéthyle.

Le zincéthyle réagit très-vivement sur l'acétamide : il se dégage de l'hydrure d'éthyle, et le résidu contient de la *zincacétamide*, constituée par une poudre blanche, amorphe, qui, mise en contact avec l'eau, reproduit l'acétamide. (M. FRANKLAND.)

ACTION DU ZINCÉTHYLE SUR LE CHLORURE D'ACÉTYLE.

Le chlorure d'acétyle produit avec le zincéthyle une réaction énergique et donne naissance à un liquide d'un rouge foncé. L'eau sépare de ce liquide la plus grande partie du produit qui s'est formé. Le liquide est traité par une solution faible de potasse caustique, et l'eau est enlevée au moyen du chlorure de calcium. Pour obtenir ce corps à l'état de pureté, il convient de le traiter par une solution concentrée de bisulfite de soude, avec lequel il forme une combinaison cristalline. Cette combinaison étant distillée avec une solution de carbonate de potasse, on obtient de l'acétyléthyle, qui est séparé de l'eau et séché sur le chlorure de calcium.

Le produit pur bout de 77°,5 à 78° sous une pression de 737^{mm},8. Sa densité de vapeur est de 2,529 à 121°. Ce nombre confirme la formule

$$\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}$$

de l'acétyléthyle, qui se forme selon l'équation suivante :

$$\underbrace{C^4H^5,Zn}_{\text{Zinc-éthyle.}} + \underbrace{C^4H^3O^2,Cl}_{\text{Chlorure d'acétyle.}} = \underbrace{ClZn}_{\text{Chlorure de zinc.}} + \underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^3O^2 \\ C^4H^5 \end{matrix}\right\}}_{\text{Acétyl-éthyle.}}$$

En remplaçant dans l'expérience précédente le chlorure d'acétyle par le chlorure de propionyle, on obtient un produit qui, lavé à la potasse, séché sur du chlorure de calcium et purifié par des distillations fractionnées, présente les propriétés et la composition de la propione, ou propionyle-éthyle $\left.\begin{matrix} C^6H^5O^2 \\ C^4H^3 \end{matrix}\right\}$. Cette substance bout de 100° à 101°, sous une pression de 737^{mm},2. Elle n'est pas sensiblement altérée par la

potasse et ne donne point de combinaison cristalline avec le bisulfite de soude.

Le chlorure d'acétyle en réagissant sur le zinc-méthyle produit une réaction énergique; il se dégage de l'hydrure de méthyle et l'on obtient une liqueur sirupeuse, d'un rouge foncé, qui, additionnée d'eau et distillée, donne un produit formé de deux couches. La couche inférieure aqueuse, traitée par le chlorure de calcium et distillée, a donné de l'acétyle-méthyle (acétone) qui a été séché sur du chlorure de calcium et purifié par distillation fractionnée.

Le produit pur possède les propriétés et la composition de l'acétone, qui n'est autre chose que l'acétylméthyle $\left.\begin{matrix}C^4H^3O^2\\C^2H^3\end{matrix}\right\}$. Il bout de 55° à 56° sous une pression de 729^{mm},7. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 2,063 à 95°. Il est soluble dans l'eau, et donne avec une solution concentrée de bisulfite de soude une combinaison cristalline.

Le chlorure de benzoyle, en réagissant sur le zincéthyle, donne un produit insoluble dans l'eau, bouillant à 117° environ et présentant la composition du benzoyléthyle $\left.\begin{matrix}C^{14}H^5O^2\\C^4H^5\end{matrix}\right\}$. Cette substance n'a été obtenue qu'en très-petite quantité. (M. FREUND.)

ACTION DE L'ACIDE SULFUREUX SUR LE ZINCÉTHYLE.

Lorsqu'on fait arriver du gaz sulfureux sec sur du zincéthyle préalablement introduit dans un ballon, ce gaz est absorbé rapidement avec dégagement de chaleur : si l'on a bien soin de refroidir, le ballon finit par se remplir d'une masse cristalline blanche. Cette matière, purifiée par cristallisation dans l'alcool et dans l'eau, donne à l'analyse des résultats qui s'accordent avec la formule $ZnO,S^3(C^4H^5)O^5,HO$.

Cette combinaison est le sel de zinc d'un acide formé par 3 molécules d'acide sulfureux S^3O^6, dans lequel 1 équivalent d'oxygène a été remplacé par 1 équivalent d'éthyle. Cet acide a été nommé *acide éthylotrithionique*.

L'*éthylotrithionate de zinc* forme de petites aiguilles incolores, possédant une odeur particulière. Il est presque insoluble dans l'alcool froid et assez soluble dans l'alcool bouillant. L'eau et l'éther le dissolvent difficilement. Il renferme 1 équivalent d'eau de cristallisation. La solution que l'on obtient en traitant par l'eau le produit brut de l'action de l'acide sulfureux sur le zincéthyle renferme ordinairement un sel basique $2(ZnO,S^3(C^4H^5)O^5,HO) + ZnO,HO$; l'excès d'oxyde de zinc provient de l'action de l'eau sur le zincéthyle, qui, emprisonné dans la masse, n'a pas réagi.

L'*éthylotrithionate de baryte*, $BaO,S^3(C^4H^5)O^5,HO$, peut être obtenu en traitant le sel de zinc par l'eau de baryte. Il est cristallin et supporte une température de 170° sans se décomposer. Lorsqu'on décompose sa

solution aqueuse par l'acide sulfurique et que l'on concentre la liqueur filtrée au bain-marie, on obtient une liqueur oléagineuse, miscible à l'eau et à l'alcool et douée d'une saveur fortement acide et agréable ; ce liquide est une solution concentrée d'acide éthylotrithionique.

Les *éthylotrithionates de soude, d'argent* ou *de cuivre* sont des sels parfaitement définis que l'on peut obtenir cristallisés.

Lorsqu'on distille au bain d'huile un mélange d'éthylotrithionate de baryte et de sulfovinate de potasse, on obtient l'*éther éthylotrithionique*. Cet éther, lavé à l'eau et desséché, constitue un liquide oléagineux, un peu plus dense que l'eau et doué d'une saveur désagréable. Il est insoluble dans l'eau, mais se mêle en toutes proportions avec l'alcool. Il renferme $C^4H^5O,S^3(C^4H^5)O^5$. (M. Hobson.)

ACTION DU BIOXYDE D'AZOTE SUR LE ZINCÉTHYLE.

Le bioxyde d'azote est absorbé avec lenteur, mais en quantité notable, par le zincéthyle et par une solution éthérée de ce radical, et la formation de gros cristaux rhomboïdaux commence au bout de quelques jours. Mais cette réaction est tellement lente, qu'il faudrait des semaines entières pour préparer une quantité un peu notable du produit. Quand on opère à une haute pression, l'absorption du gaz est plus rapide. L'appareil qu'on emploie pour faire cette expérience, consiste en un cylindre de cuivre sur lequel s'adapte, à l'aide d'un robinet, une pompe de condensation. On introduit dans le cylindre environ 100 grammes de zincéthyle dissous dans son volume d'éther anhydre, et l'on y pompe ensuite du bioxyde d'azote sec, jusqu'à la pression de 20 atmosphères. Le cylindre étant agité ou roulé sur une table pendant deux à trois minutes, la pression se réduit immédiatement à 3 atmosphères. On recommence à pomper du gaz dans le réservoir, et l'on répète cette opération cinq à six fois, en ayant soin de plonger le cylindre dans l'eau froide lorsqu'il s'échauffe. Il renferme, lorsque la réaction est terminée, une masse de cristaux recouverts d'un liquide éthéré ; on décante cette eau mère, et l'on dessèche les cristaux dans un courant d'acide carbonique sec. Ils constituent une combinaison de zincéthyle avec le sel de zinc d'un acide organique qui a été désigné sous le nom d'*acide dinitroéthylique*. Cette combinaison s'effectue en vertu de la réaction suivante :

$$2ZnC^4H^5 + 2AzO^2 = (C^4H^5Az^2O^3,ZnO + ZnC^4H^5).$$

Elle cristallise de sa solution éthérée en gros cristaux rhomboïdaux incolores. Au contact de l'air, ces cristaux deviennent immédiatement ternes, par suite de la formation d'un produit d'oxydation. Lorsqu'on les chauffe au bain d'huile, ils fondent à 100°, et se décomposent vivement entre 180° et 190° en dégageant des gaz. Ils se dissolvent dans l'éther ; l'eau et l'alcool anhydre les décomposent immédiatement. Lors-

qu'on les traite par l'eau, il se dégage, avec une vive effervescence, de l'hydrure d'éthyle, et il se forme une substance floconneuse. Lorsqu'on fait passer un courant d'acide carbonique à travers la liqueur laiteuse, on obtient du carbonate de zinc, et, par l'évaporation du liquide filtré, une masse cristalline qui constitue le dinitroéthylate de zinc.

Le dinitroéthylate de zinc cristallisé renferme encore un demi-équivalent d'eau qui se dégage à 100°.

Au moment de sa formation, il se combine avec un excès d'oxyde de zinc pour former un sel basique que l'acide carbonique décompose.

Il prend aussi naissance par l'oxydation que subit à l'air la combinaison du zincéthyle et du dinitroéthylate de zinc; il se forme, dans cette circonstance, de l'éthylate de zinc que l'eau décompose sans effervescence en alcool et en oxyde de zinc.

On peut reproduire cette combinaison en mettant en contact du dinitroéthylate de zinc anhydre avec une solution éthérée de zincéthyle.

Le *dinitroéthylate de soude* cristallisé en petites aiguilles, incolores, qui renferment un demi-équivalent d'eau. Ces cristaux fondent au-dessous de 100° et perdent leur eau à cette température. Ils sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Chauffés à 300°, ils brûlent avec déflagration et avec une flamme d'un bleu verdâtre. Lorsqu'on traite à une basse température le dinitroéthylate de soude par l'acide sulfurique concentré, l'acide dinitroéthylique est mis en liberté ; mais il est si peu stable, que, à la moindre élévation de température, il se décompose avec une vive effervescence provenant d'un dégagement de gaz et de vapeurs blanches. On peut le préparer à l'état de dissolution étendue, en décomposant le sel de zinc par l'acide sulfurique faible et en distillant la liqueur dans le vide, ou en décomposant une solution étendue du sel de baryte. L'acide étendu qui est obtenu ainsi, possède une odeur piquante et une saveur acide, et rougit fortement le papier de tournesol ; il se décompose lentement, même à la température ordinaire.

Les *dinitroéthylates* sont tous solubles dans l'eau et dans l'alcool, et la plupart d'entre eux cristallisent plus ou moins difficilement. L'acide azotique les décompose tous. A une température inférieure au rouge, les sels de potasse, de soude, de chaux et de baryte se décomposent avec explosion.

Le *dinitroéthylate de baryte*, $C^4H^5Az^2O^3,BaO$, s'obtient en ajoutant de l'eau de baryte en excès au sel de zinc. On sépare l'excès d'eau de baryte au moyen d'un courant de gaz carbonique, et une trace de zinc par l'hydrogène sulfuré. La liqueur, filtrée bouillante et évaporée, laisse un résidu gommeux.

Le *dinitroéthylate de chaux*, $C^4H^5Az^2O^3,CaO + 3HO$, cristallise en belles aiguilles soyeuses. On le prépare comme le sel de baryte. Il perd 2 équivalents d'eau à 100°.

Le *dinitroéthylate d'argent*, préparé par double décomposition au moyen du sel de baryte et du sulfate d'argent, est très-soluble dans l'eau

et cristallise en petites paillettes fort peu stables. Lorsqu'on mélange des solutions concentrées d'azotate d'argent et de dinitroéthylate de zinc, i se forme un précipité grenu, formé par une combinaison double d'azotate d'argent et de dinitroéthylate d'argent, dont la composition est représentée par la formule $AgO,AzO^5 + AgO,C^4H^5Az^2O^3$.

Le *dinitroéthylate de cuivre*, $2(CuO,C^4H^5Az^2O^3) + HO$, se prépare par double décomposition au moyen du sulfate de cuivre et du dinitroéthylate de baryte. La solution filtrée est pourpre, et donne, par l'évaporation dans le vide, de belles aiguilles pourpres.

Le *dinitroéthylate de magnésie*, $MgO,C^4H^5Az^2O^3$, obtenu par la décomposition du sel de zinc au moyen de la magnésie, forme des cristaux grenus qui fondent à 100° et se dessèchent en une masse amorphe.

Le *dinitroéthylate de soude*, $NaO,C^4H^5Az^2O^3$, se prépare en décomposant le sel de chaux par le carbonate de soude, et en évaporant la solution filtrée au bain-marie. Lorsqu'on traite le résidu par l'alcool concentré, le dinitroéthylate de soude se dissout, et la solution alcoolique, évaporée au bain-marie, donne de petites lames cristallines.

PRODUITS DE DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE DINITROÉTHYLIQUE.

L'acide dinitroéthylique, qui est fort peu stable, se décompose avec effervescence lorsqu'on le met en liberté au moyen de l'acide sulfurique concentré. Le résidu renferme du sulfate de chaux, du sulfovinate de chaux, du sulfate d'ammoniaque ou du sulfate d'éthylamine, et il se dégage du bioxyde d'azote, du protoxyde d'azote, du gaz oléfiant et de l'azote. (M. Hobson.)

ZINCOMÉTHYLE.

Lorsqu'on fait réagir le zinc sur l'iodure de méthyle à une température d'environ 150°, le zinc se dissout peu à peu en dégageant un gaz, et il se forme une masse de cristaux blancs et un liquide incolore, mobile et fortement réfringent, qui prennent la place des matières employées. Le gaz qui se dégage, en cassant la pointe effilée des tubes vides d'air dans lesquels la décomposition s'est faite, est recueilli et mis de côté.

Lorsqu'on ajoute de l'eau au liquide mobile et aux cristaux qui restent dans les tubes, il s'élève instantanément, à plusieurs pieds au-dessus du tube, une colonne enflammée. Peu à peu cependant, la réaction se calme, et l'on peut recueillir une certaine quantité de gaz hydrure de méthyle.

Le *zincométhyle* est la combinaison liquide qui se forme, en même temps que les cristaux, dans la réaction du zinc sur l'éther méthyliodhydrique. Pour la séparer de ces cristaux, on doit, après avoir cassé la pointe du tube pour laisser échapper les gaz, chauffer ce tube à une douce chaleur dans une atmosphère d'hydrogène sec et distiller ainsi le liquide. (M. Frankland.)

La préparation du zincométhyle à l'état de pureté est une opération

difficile, et impossible même à exécuter dans l'appareil que M. Frankland a décrit et qu'on emploie avec tant d'avantage pour préparer le zinc-éthyle. Lorsqu'on chauffe en effet dans le digesteur de M. Frankland un mélange de zinc, d'iodure de méthyle et d'éther, on obtient une solution éthérée de zincométhyle dont il est impossible de séparer le zincométhyle par la distillation fractionnée. La présence de l'éther favorise la décomposition de l'iodure de méthyle par le zinc, et diminue la quantité du gaz mis en liberté.

Une solution de zincométhyle dans l'éther possède la même propriété, ce qui permet de préparer du zincométhyle pur.

Pour y arriver, on se procure une solution concentrée de zincométhyle dans l'éther. Cette solution est mélangée avec de l'iodure de méthyle et chauffée avec du zinc dans des tubes fermés. Le produit de la réaction est soumis à la distillation. On obtient ainsi une dissolution plus concentrée de zincométhyle qui est traitée de nouveau de la même manière, et, en répétant les mêmes opérations un certain nombre de fois, on obtient un liquide dans lequel la quantité d'éther primitivement employée est très-petite par rapport au zincométhyle formé.

Les digestions doivent toujours être faites au bain-marie, la substance étant renfermée dans des tubes de verre. Pour qu'on puisse décomposer en toute sûreté une trentaine de grammes d'iodure de méthyle dans un seul tube, il convient d'ouvrir celui-ci plusieurs fois dans le cours d'une digestion. On évite ainsi une accumulation dangereuse de gaz hydrocarbonés. Enfin, pour enlever les dernières portions d'iodure de méthyle, on fait digérer le produit avec du zinc métallique avant de le distiller une première fois. (M. Wanklyn.)

Le zincométhyle est un liquide incolore, transparent et très-mobile, fortement réfringent et possédant une odeur pénétrante, insupportable. Il est très-volatil.

Il s'unit directement à l'oxygène, au chlore et à l'iode, en formant des combinaisons qui ne sont pas très-stables. Son affinité pour l'oxygène est plus grande que celle du potassium pour ce gaz. Au contact de l'air atmosphérique, il s'enflamme instantanément et brûle avec une flamme bleu verdâtre magnifique. Dans l'oxygène pur, il s'enflamme avec explosion, et lorsque sa vapeur est mélangée, même en petite quantité, avec des gaz inflammables, elle leur communique la propriété de s'enflammer spontanément dans l'oxygène. Le zincométhyle décompose instantanément l'eau. Cette réaction est tellement vive, qu'elle est accompagnée d'un dégagement de chaleur et de lumière : lorsqu'on la modère de manière à éviter une grande élévation de température, il ne se forme que deux produits, de l'oxyde de zinc et de l'hydrure de méthyle.

Le gaz qui se forme, en même temps que le zincométhyle dans la réaction du zinc sur l'éther méthyliodhydrique, est un mélange de méthyle et d'hydrure de méthyle. (M. Frankland.)

L'iodure de zinc forme avec le zincométhyle un composé cristallin

d'une grande beauté. Ce composé paraît renfermer 1 équivalent de zincométhyle et 1 équivalent d'iodure de zinc.

Le zincométhyle, chauffé à l'abri du contact de l'air, supporte sans se décomposer, une température de 200°; à 270°, il commence à déposer du zinc métallique et à dégager des gaz carbonés. (M. WANKLYN.)

ACTION DE L'ACIDE SULFUREUX SUR LE ZINCOMÉTHYLE.

Le zincométhyle absorbe le gaz sulfureux avec avidité et avec dégagement de chaleur et forme dans cette circonstance un sel de zinc pulvérulent, très-soluble dans l'eau et renfermant

$$ZnO,S^2(C^2H^3)O^3.$$

L'acide de ce sel peut être envisagé comme de l'acide sulfureux S^2O^4, dont 1 équivalent d'oxygène a été remplacé par 1 équivalent de méthyle. Il peut être nommé *acide méthylodithionique*.

Le *méthylodithionate de baryte*, préparé par l'action de la baryte sur le sel de zinc précédent, est un sel neutre, incolore, cristallin, insoluble dans l'éther et dans l'alcool, soluble dans l'eau, qui supporte une température de 170° sans se décomposer. Séché à 100°, il renferme

$$BaO,S^2(C^2H^3)O^3.$$

Le *méthylodithionate de magnésie* forme de petits cristaux incolores, qui renferment, après la dessiccation à 100°, $MgO,S^2(C^2H^3)O^3 + HO$.

L'acide méthylodithionique, isolé du sel de baryte, est un liquide acide qui se décompose facilement avec dépôt de soufre. (M. HOBSON.)

ACTION DU BIOXYDE D'AZOTE SUR LE ZINCOMÉTHYLE.

Le bioxyde d'azote est absorbé par le zincométhyle beaucoup plus lentement que par le zincéthyle; néanmoins l'absorption s'effectue et il se forme des cristaux incolores qui sont une combinaison de zincométhyle et de dinitrométhylate de zinc. Au contact de l'eau, cette combinaison se décompose instantanément en gaz oléfiant et en une solution de dinitrométhylate basique de zinc. La solution ainsi obtenue, débarrassée de l'excès de zinc par un courant de gaz carbonique, donne, par l'évaporation, de petits cristaux de dinitrométhylate de zinc.

Le *dinitrométhylate de soude* se prépare en décomposant le sel de zinc par le carbonate de soude. Il cristallise et se dissout dans l'eau et dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe, il brûle avec déflagration.

(M. HOBSON.)

ZINCAMYLE. $C^{10}H^{11}Zn$.

Le zincamyle prend naissance dans la réaction du zinc sur l'éther iodhydrique de l'huile de pomme de terre.

Le zincamyle est un liquide incolore, qui fume à l'air sans s'enflammer, et se transforme au contact de l'eau en oxyde de zinc et en *hydrure d'amyle* $C^{10}H^{12} = C^{10}H^{11},H$.

L'hydrure d'amyle est liquide, incolore, transparent, d'une odeur éthérée agréable. Sa densité, prise à 14°, est égale à 0,638. Il bout à 30°; la densité de sa vapeur est égale à 2,499. Il est insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'alcool et l'éther.

La vapeur d'hydrure d'amyle est combustible et brûle avec une flamme très-éclairante.

L'iodure d'amyle est attaqué par l'étain ; les produits de cette réaction n'ont pas été étudiés. (MM. Cahours et Riche.)

ACTION DE L'ÉTAIN SUR L'IODURE D'ÉTHYLE.

STANNÉTHYLES.

L'action de l'étain sur l'iodure d'éthyle a été étudiée successivement par MM. Frankland et Cahours et les a conduits aux résultats suivants :

L'étain en feuilles est rapidement attaqué par l'éther iodhydrique dans des tubes scellés à la lampe à une température de 140° à 150°. Il reste dans les tubes, après le refroidissement, une matière blanche, cristallisée en longues aiguilles douées de beaucoup d'éclat, et un liquide jaunâtre, très-mobile, qui contient, outre l'éther iodhydrique non altéré, un liquide ambré, doué d'une odeur irritante et bouillant vers 230°, et un autre liquide distillant à 245°; ce dernier se concrète par le refroidissement en une masse blanche formée d'aiguilles entrecroisées.

Les cristaux extraits du tube et ceux qui se sont déposés dans le liquide sont incolores lorsqu'ils sont tout à fait débarrassés de l'huile irritante : ils fondent à 42°. L'eau froide les dissout très-peu, mais ils se dissolvent en proportion notable dans l'eau bouillante; l'éther et l'alcool les dissolvent. Leur dissolution alcoolique est immédiatement décomposée par les sulfate, azotate, acétate, etc., d'argent avec formation d'iodure d'argent et de sels correspondants d'oxyde de stannéthyle, qui cristallisent avec facilité.

L'ammoniaque en précipite l'oxyde amorphe de stannéthyle.

L'acide oxalique et les oxalates forment des précipités blancs dans une solution alcoolique de ces cristaux.

L'iodure de stannéthyle, chauffé dans des tubes scellés à la lampe avec environ son poids d'iode, est décomposé d'une manière complète; de l'iodure rouge d'étain prend naissance, en même temps qu'il se forme de l'éther iodhydrique :

$$C^4H^5SnI + 2I = SnI^2 + C^4H^5I.$$

Action des alliages d'étain et de sodium sur l'iodure d'éthyle. — M. Lœwig, qui a étudié le premier l'action des alliages d'étain et de

sodium sur l'iodure d'éthyle, a obtenu ainsi divers radicaux formés d'étain et d'éthyle.

Pour préparer l'un des alliages d'étain et de sodium qu'il a employés, M. Lœwig fait fondre 6 parties d'étain dans un creuset de terre ordinaire, et ajoute par petites portions 1 partie de sodium encore humecté d'huile de naphte. Quand le sodium est fondu, on détermine la formation d'un alliage homogène en remuant avec une tige de fer. Le peu de naphte dont les globules de sodium sont imprégnés, s'enflamme, et les produits gazeux de sa combustion servent à empêcher l'accès de l'air. Par le refroidissement, on obtient un alliage d'un blanc d'argent, cristallin, plus facile à pulvériser et moins oxydable que l'alliage correspondant de potassium, et que l'on peut conserver facilement, en le couvrant de sable quartzeux, dans un flacon bien bouché.

L'alliage, obtenu en employant 3 à 4 parties d'étain pour 1 partie de sodium, possède la propriété de se dilater considérablement en se solidifiant, de manière à briser le creuset dans lequel on l'a préparé.

Les produits que l'on obtient en employant ces deux alliages sont différents suivant la quantité de sodium qu'ils renferment. M. Lœwig emploie de préférence le premier, renfermant 1 partie de sodium sur 6 parties d'étain.

Lorsqu'on fait réagir l'iodure d'éthyle sur cet alliage, il se forme une série entière de radicaux organiques et de combinaisons de ces radicaux avec l'iode.

La réaction qui leur donne naissance s'effectue dans de petits ballons d'une centaine de grammes. Dans chacun de ces ballons, on introduit un mélange de 1 partie d'alliage avec 1 partie ou 1 partie 1/2 de sable quartzeux. On emploie environ 16 grammes de l'alliage, que l'on a soin de réduire rapidement en poudre fine dans un mortier de fer. Après avoir ajouté rapidement le sable, on verse le mélange dans le ballon, et l'on ajoute assez d'iodure d'éthyle pour faire une bouillie épaisse; on agite vivement et l'on ajuste sur le ballon le tube distillatoire. La réaction commence au bout de quelques minutes, et s'accomplit d'autant plus rapidement que l'alliage renfermait plus de sodium. La chaleur dégagée par la réaction suffit pour faire passer à la distillation l'excès d'éther iodhydrique qu'on a ajouté. Après le refroidissement, on bouche hermétiquement le ballon, et l'on recommence l'opération avec un autre ballon. Il faut 500 grammes d'iodure d'éthyle pour pouvoir la répéter seize fois. Lorsque le contenu des ballons est complétement refroidi, on humecte de nouveau la masse avec de l'iodure d'éthyle; au bout de cinq à huit minutes, il se manifeste ordinairement une nouvelle réaction, et si, après le refroidissement, une petite portion de la matière, mise en contact avec de l'eau, occasionnait un dégagement d'hydrogène, il faudrait humecter une troisième fois le contenu du ballon avec de l'iodure d'éthyle. Quand la réaction est complétement terminée, les ballons renferment une matière sèche et pulvérulente, possédant une couleur jaunâtre et une

odeur insupportable. On introduit cette matière dans un flacon presque rempli d'éther, et l'on agite. Il faut employer 2 à 2 ½ kilogrammes d'éther pour seize ballons. On agite fréquemment, et, après avoir laissé l'éther en contact avec les matières pendant une à deux heures, on décante la solution claire et colorée en jaune brun dans un flacon rempli de gaz carbonique, dans lequel on la laisse pendant une demi-heure ou une heure. Pendant ce temps, il se sépare de la solution un corps brun qui, recueilli sur un filtre, se dessèche à l'air en une masse blanche et inodore. Dans la solution éthérée, se trouvent en dissolution cinq ou six radicaux organiques et un certain nombre d'iodures. Ces dernières combinaisons sont d'autant plus abondantes, que les ballons renfermaient plus d'alliage non décomposé; dans le cas contraire, et surtout lorsqu'on a employé un alliage de 6 parties d'étain pour 1 partie de sodium, les radicaux libres se forment de préférence. Avant d'indiquer les procédés qui ont permis de séparer ces radicaux les uns des autres et de les étudier, nous en indiquerons d'une manière générale les principaux caractères.

Les stannéthyles se dissolvent très-difficilement dans l'alcool absolu, tandis que leurs iodures sont solubles dans l'alcool aqueux. Dissous dans l'éther, ils précipitent immédiatement de l'argent métallique d'une solution alcoolique d'azotate d'argent. Les iodures, au contraire, en précipitent instantanément de l'iodure d'argent. A la température ordinaire, les radicaux ont une consistance épaisse ou huileuse. Ils sont complétement insolubles dans l'eau, et ne sont pas mouillés par ce liquide. Leur odeur n'est pas très-prononcée, mais elle est assez difficile à définir; elle rappelle l'odeur qu'exhalent certains fruits pourris. Lorsqu'on en frotte une goutte entre les doigts, il se développe une forte odeur d'étain. Leur saveur est brûlante et désagréable. Ils ne s'enflamment ni ne fument à l'air; lorsqu'on les allume, ils brûlent avec une flamme éclairante qui lance des gerbes d'étincelles, et qui répand une épaisse fumée. Lorsque leur solution éthérée s'évapore spontanément à l'air, elle subit une oxydation lente, et l'on obtient des oxydes. Ces oxydes se présentent, tantôt sous la forme de poudres amorphes, insolubles dans l'eau, l'alcool et l'éther, tantôt à l'état de masses sirupeuses qui cristallisent au bout de quelque temps, et qui se dissolvent difficilement dans l'eau et facilement dans l'alcool et dans l'éther. A ce point de vue, les radicaux se partagent nettement en deux classes. Les uns forment des oxydes insolubles dans l'alcool et se précipitant par l'ammoniaque de leurs dissolutions salines; les autres, au contraire, forment des oxydes solubles dans l'alcool, éliminant l'ammoniaque de ses combinaisons, et se comportant, en général, comme des bases puissantes. Les radicaux de la première classe forment des combinaisons haloïdes cristallisables et inodores, et, à l'état d'oxydes, des combinaisons salines qui cristallisent également. Les combinaisons haloïdes des radicaux de la seconde classe sont, au contraire, liquides, et possèdent une odeur très-forte qui rappelle celle de l'essence de moutarde. Ces radicaux possèdent les uns et les autres la propriété de s'en-

flammer avec explosion, lorsqu'on les humecte avec quelques gouttes d'acide azotique fumant; l'acide azotique étendu réagit sur ces radicaux comme sur les métaux. Il se dégage des vapeurs rouges, et il se forme des azotates. Les radicaux s'unissent avec une extrême énergie au chlore, au brôme et à l'iode. Ils décomposent les hydracides avec dégagement d'hydrogène. En un mot, ces radicaux se comportent, en général, comme des métaux positifs, et chacun d'eux peut devenir une source abondante de combinaisons.

Pour les séparer les uns des autres, on ajoute 1 dixième ou 1 douzième d'alcool à la solution éthérée qui les renferme, et l'on distille l'éther au bain-marie. L'opération étant terminée, on trouve au fond de la cornue une masse d'un rouge foncé, presque noire, d'une consistance de térébenthine; on décante la solution alcoolique encore chaude dans un vase rempli d'acide carbonique où on la laisse reposer pendant vingt-quatre heures. Au bout de ce temps, il s'en sépare une quantité considérable d'une huile jaunâtre, dont on décante la nouvelle eau mère alcoolique. Quoique les radicaux isolés soient insolubles dans l'alcool, cette dernière eau mère en contient cependant une quantité notable. En y ajoutant de l'eau goutte à goutte, on en sépare un liquide huileux, presque incolore, que l'on conserve sous l'eau dans des flacons bien bouchés. On continue l'addition jusqu'à ce qu'une goutte de l'eau mère ne précipite plus de l'argent métallique d'une solution alcoolique d'azotate d'argent, mais bien de l'iodure d'argent pur. Les différentes huiles précipitées constituent les radicaux, tandis que l'eau mère alcoolique renferme les iodures.

Les radicaux alcooliques se trouvent :

1° Dans la masse foncée et épaisse qui se dépose pendant la distillation de la solution éthérée mélangée d'alcool;

2° Dans l'huile jaune qui se dépose au bout de vingt-quatre heures de la solution alcoolique froide;

3° Dans l'huile incolore que l'eau précipite de la solution alcoolique.

La masse foncée et épaisse qui se dépose pendant la distillation de la solution éthérée primitive, mélangée avec de l'alcool, renferme deux radicaux, le stannéthyle $Sn(C^4H^5)$, mélangé avec une petite quantité d'un radical très-coloré de la formule $Sn^6(C^4H^5)^4$. M. Lœwig les a séparés en dissolvant le mélange dans l'éther et en ajoutant à la solution de petites quantités d'alcool. Il se précipite une masse noire, poisseuse, qui constitue un radical particulier, se combinant avec l'oxygène pour former un oxyde $Sn^6(C^4H^5)^4O$, et décomposant l'acide chlorhydrique avec dégagement d'hydrogène pour former un chlorure cristallisable en belles écailles nacrées, $Sn^6(C^4H^5)^4Cl$.

Il se dépose de la solution alcoolique chaude, au bout de vingt-quatre heures, une masse d'apparence grasse, qui se sépare au bout de quelque temps en deux couches. La couche inférieure est transparente; elle possède une faible couleur rougeâtre et la consistance de l'huile d'olive;

elle renferme principalement du stannéthyle. La couche supérieure renferme du stannéthyle et un nouveau radical, l'*acétstannéthyle*. On sépare ces deux radicaux en les unissant directement à l'iode, après les avoir dissous dans l'éther et en faisant cristalliser les iodures dans l'alcool. Il se sépare d'abord de l'iodure d'acétstannéthyle sous forme de magnifiques aiguilles groupées en étoiles. Les grandes aiguilles qui se séparent ensuite sont de l'iodure de stannéthyle.

Les huiles incolores, obtenues par la précipitation fractionnée de la solution alcoolique des radicaux, au moyen de petites quantités d'eau, sont formées de différents radicaux. Les premières portions précipitées, puis transformées en iodures, ont donné surtout de l'iodure de stannéthyle. Les portions suivantes ont donné des iodures d'une consistance huileuse et d'une odeur épouvantable, dans lesquels ont pris naissance peu à peu de belles tables rhomboïdales renfermant de l'iodure d'élaylstannéthyle, $Sn^4(C^4H^5)^4,I$. Les iodures huileux, au sein desquels ces cristaux s'étaient déposés, ont été soumis à la distillation avec de l'eau, et les produits de cette distillation ont été dissous séparément dans l'alcool et traités par l'oxyde d'argent. On a obtenu ainsi de l'iodure d'argent et les oxydes des radicaux. La portion des iodures, qui avait passé d'abord à la distillation et qui était assez liquide, a fourni un oxyde cristallisable, dans sa solution alcoolique, en beaux prismes, auxquels étaient mélangés de petits cristaux mamelonnés. La portion des iodures qui a passé en dernier lieu, et qui était plus épaisse, a fourni un oxyde cristallisable en petits mamelons, auxquels était mélangée une petite quantité de cristaux prismatiques. Ces deux espèces de cristaux ont été dissous séparément dans l'alcool, saturés par l'acide sulfurique, et la solution alcoolique a été abandonnée à l'évaporation spontanée. L'oxyde de l'iodure visqueux a donné d'abord une grande quantité de petits cristaux lancéolés, et, plus tard, une petite quantité de beaux prismes, tandis que l'oxyde, provenant de l'iodure liquide, a donné une grande quantité de ces derniers cristaux et une petite quantité des premiers. L'alcool dissout les cristaux lancéolés beaucoup moins facilement que les gros cristaux prismatiques, ce qui permet de les séparer facilement.

Les cristaux prismatiques, volumineux, renferment du sulfate d'oxyde de *méthylstannéthyle*, $Sn^2(C^4H^5)^3O,SO^3$.

Les petits cristaux lancéolés, difficilement solubles dans l'alcool, sont formés de sulfate d'oxyde d'*éthylstannéthyle*, $Sn^4(C^4H^5)^5O,SO^3$.

Lorsqu'on fait réagir l'éther iodhydrique sur un alliage formé de 1 partie de sodium pour 6 parties d'étain, qu'on a mélangé préalablement avec un poids égal de sable, il ne se forme que les radicaux précédemment indiqués. Si, au contraire, on emploie pour ces expériences un alliage plus riche en sodium, il se forme, indépendamment de ces radicaux, des iodures. Dans ce dernier cas, la réaction est quelquefois tellement violente, que la masse devient incandescente dans quelques points, et que l'on ne parvient à empêcher cet effet qu'en ajoutant plus

de sable. Quoi qu'il en soit, les iodures qui se forment dans ces circonstances, se partagent en deux groupes distincts : les uns sont inodores et doués de la propriété de cristalliser ; les autres possèdent une odeur intense et une consistance huileuse. Le plus souvent, ces iodures se trouvent dissous dans l'eau mère alcoolique dont on a précipité par l'eau les dernières portions des radicaux. En abandonnant cette eau mère à l'évaporation spontanée, on obtient quelquefois de petits cristaux d'iodure de *méthylenstannéthyle*, $Sn^2(C^4H^5)^2I$, qui sont durs, peu solubles dans l'alcool, et qui cristallisent en tables dans la solution alcoolique bouillante.

En résumé, par l'action de l'éther iodhydrique sur un alliage de sodium et d'étain, on obtient les radicaux suivants :

Stannéthyle	$Sn(C^4H^5)$.
Méthylenstannéthyle	$Sn^2(C^4H^5)^2$.
Elaylstannéthyle	$Sn^4(C^4H^6)^4$.
Acétstannéthyle	$Sn^4(C^4H^5)^3$.
Méthylstannéthyle	$Sn^2(C^4H^5)^3$.
Ethylstannéthyle	$Sn^4(C^4H^5)^5$.
Et le radical	$Sn^6(C^4H^5)^4$.

M. Cahours a repris récemment l'étude de l'action des alliages d'étain et de sodium sur l'iodure d'éthyle : ce chimiste a obtenu des résultats entièrement différents de ceux de M. Lœwig.

M. Cahours a démontré, en effet, que dans l'action réciproque des iodures d'éthyle et de l'étain ou de ses alliages avec les métaux alcalins, on n'obtenait jamais que des composés correspondants à la limite de saturation, et représentés, par suite, par la formule générale :

$$Sn^2X^4.$$

De là les composés :

$Sn^2E^2X^2$, qui forment la série du stannéthyle,
et Sn^2E^3X, qui forment la série du sesquistannéthyle.

Il en est de même en ce qui concerne la série méthylique.

L'iodure d'éthyle, en réagissant sur des alliages d'étain et de sodium contenant de 2 à 12 pour 100 du dernier métal, fournit de l'iodure de stannéthyle ; mais ce sel est mêlé à une plus grande quantité d'une huile irritante à odeur de moutarde, qui ne se forme qu'en faible proportion avec l'étain pur.

Ce liquide bout entre 230° et 240° ; mais, après deux ou trois rectifications, son point d'ébullition se fixe entre 234° et 236°.

Son analyse conduit à la formule :

$$(C^4H^5)^3Sn^2I.$$

En employant un alliage formé de 80 parties d'étain et de 20 parties de sodium, on obtient deux produits. L'un est un liquide huileux, *lim-*

pide, jaunâtre, qui s'unit directement à l'oxygène, à l'iode, etc., pour reproduire l'oxyde ou l'iodure de sesquistannéthyle; c'est le sesquiéthylure d'étain :

$$Sn^2(C^4H^5)^3.$$

L'autre forme un liquide visqueux, qui est le stannéthyle :

$$C^4H^5Sn.$$

(M. Cahours.)

Ce dernier radical, traité par l'eau, donne une huile épaisse qui a l'odeur de moisi, et qui, chauffée, se décompose en étain métallique et en un liquide incolore, très-mobile, à odeur éthérée. Ce liquide est le distannéthyle, découvert par MM. Frankland et Buckton. Ce dernier corps n'est pas un radical, car il ne s'unit directement ni à l'oxygène, ni au chlore, ni à l'iode.

STANNETHYLE. SnC^4H^5.

Lorsqu'on plonge une lame de zinc dans une solution de chlorure de stannéthyle, elle se couvre rapidement, surtout par l'action de la chaleur, de grosses gouttes huileuses de couleur jaune, qui finissent par se rassembler au fond du liquide. Cette huile jaune est séparée à l'aide d'une pipette, lavée plusieurs fois avec de grandes quantités d'eau, séchée sur du chlorure de calcium. Elle constitue le *stannéthyle*, qui prend naissance en vertu de la réaction suivante :

$$SnC^4H^5Cl + Zn = SnC^4H^5 + ZnCl.$$

A la température ordinaire, le stannéthyle forme un liquide demi-oléagineux, coloré en jaune ou en jaune brunâtre et doué d'une odeur extrêmement piquante. Il est insoluble dans l'eau, mais soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il entre en ébullition à environ 150°, en laissant un résidu d'étain et en dégageant des vapeurs qui se condensent sous la forme d'un liquide incolore, renfermant encore de l'étain.

Au contact de l'air, le stannéthyle attire rapidement l'oxygène, et se transforme en une poudre blanche, possédant toutes les propriétés de l'oxyde de stannéthyle. Au contact du chlore, du brôme, de l'iode ou des hydracides de ces corps, le stannéthyle forme immédiatement des combinaisons chlorées, bromées ou iodées. Ces réactions font ressortir l'analogie du stannéthyle avec le cacodyle. (M. Frankland.)

Oxyde de stannéthyle. C^4H^5SnO. — L'oxyde de stannéthyle s'obtient en versant de l'ammoniaque dans une solution alcoolique d'iodure de stannéthyle; il se sépare une matière gélatineuse qui est jetée sur un filtre et lavée successivement avec de l'eau chaude et de l'alcool bouillant. La matière est ensuite desséchée au bain-marie, puis finalement dans le vide sec. Ainsi préparé, l'oxyde de stannéthyle se présente sous

la forme d'une poudre blanche entièrement amorphe, insoluble dans l'eau froide ou chaude, ainsi que dans l'alcool et dans l'éther.

Il possède une odeur particulière, faiblement éthérée, et une saveur amère.

L'oxyde de stannéthyle, distillé avec de la potasse caustique, se dédouble en stannate de potasse et en oxyde de sesquistannéthyle :

$$3(SnC^4H^5O) + KO = SnO^2KO + Sn^2(C^4H^5)^3O.$$

Le perchlorure de phosphore attaque vivement l'oxyde de stannéthyle à l'aide d'une douce chaleur. On recueille par la distillation un liquide très-fumant, au sein duquel se déposent des cristaux déliés de chlorure de stannéthyle. L'eau, versée sur ce produit huileux, décompose la substance liquide, qui n'est autre que du chloroxyde de phosphore et n'attaque pas les cristaux.

La réaction précédente s'exprime par l'équation suivante :

$$2(C^4H^5Sn,O) + PhCl^5 = PhCl^3O^2 + 2(C^4H^5Sn,Cl).$$

L'oxyde de stannéthyle se dissout avec facilité dans les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique ; les dissolutions, abandonnées à l'évaporation spontanée, laissent déposer de beaux prismes incolores et inodores, de chlorure, bromure et iodure de stannéthyle.

(M. Cahours.)

Chlorure de stannéthyle. C^4H^5SnCl. Le chlorure de stannéthyle peut être préparé en dissolvant l'oxyde dans l'acide chlorhydrique étendu. Il se présente, tantôt sous la forme de longues aiguilles d'un aspect satiné, tantôt sous la forme de prismes ou de tables parfaitement incolores, fusibles à 50°, se volatilisant à 220°, assez solubles dans l'eau et très-solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Bromure de stannéthyle. C^4H^5SnBr. — Le bromure de stannéthyle se présente sous la forme de longues aiguilles blanches, inodores, distillant entre 232° et 233°, solubles dans l'eau, l'alcool et l'éther.

Ce composé peut s'obtenir, soit en traitant l'oxyde de stannéthyle par l'acide bromhydrique, soit en faisant agir sur le sesquistannéthyle un excès de brôme et soumettant à la distillation le produit de la réaction.

Iodure de stannéthyle. SnC^4H^5,I. — L'iodure de stannéthyle, qui prend naissance dans l'action de l'étain et des alliages d'étain et de sodium sur l'iodure d'éthyle, peut être obtenu en ajoutant de l'iode à la solution éthérée de stannéthyle. Il fond à 42°, et entre en ébullition à 240°, en se décomposant partiellement. Les cristaux qu'il forme, sont des prismes droits rectangulaires, faiblement colorés en jaune paille, qui atteignent souvent la longueur de 6 à 8 centimètres. Ils se dissolvent très-facilement dans l'éther et dans l'alcool bouillant, plus difficilement dans l'alcool froid et dans l'eau.

La solution aqueuse se décompose par l'ébullition, en formant de l'oxyde de stannéthyle qui se précipite, et de l'éther iodhydrique qui se dégage.

L'iodure de stannéthyle possède, même à la température ordinaire, une odeur piquante, particulière, qui rappelle l'odeur de l'essence de moutarde. (MM. Lœwig, Frankland, Cahours.)

Fluorure de stannéthyle. C^4H^5SnFl. — L'oxyde de stannéthyle se dissout facilement dans l'acide fluorhydrique ; l'évaporation de la liqueur fournit de beaux prismes de fluorure de stannéthyle.

Iodocyanure de stannéthyle. $Sn^2(C^4H^5)^2I,Cy$. — L'iodocyanure de stannéthyle s'obtient en chauffant en vase clos, au bain d'eau salée, des équivalents égaux d'iodure de stannéthyle et de cyanure d'argent délayés dans de l'alcool absolu. La dissolution alcoolique filtrée donne après la réaction une poudre cristalline. (M. Cahours.)

Sulfocyanure de stannéthyle. $Sn^2(C^4H^5)^2(C^2AzS^2)^2$. — Une dissolution alcoolique d'iodure de stannéthyle, maintenue pendant quelque temps en présence du sulfocyanure d'argent dans des tubes scellés à la lampe, réagit avec énergie. L'évaporation de la solution alcoolique fournit de beaux prismes incolores, présentant une odeur alliacée qui s'exalte en chauffant légèrement. Ces prismes noircissent par l'élévation de température en se décomposant et en laissant dégager des produits fétides. L'alcool et l'éther les dissolvent facilement.

Azotate de stannéthyle. C^4H^5SnO,AzO^5. — L'azotate de stannéthyle s'obtient, soit par double décomposition, au moyen de l'iodure de stannéthyle et de l'azotate d'argent, soit en dissolvant l'oxyde de stannéthyle dans l'acide azotique étendu, puis en abandonnant la liqueur à l'évaporation spontanée. Ce sel, qui se dissout facilement dans l'alcool et dans l'eau, se présente sous la forme de prismes qui sont souvent assez volumineux. Chauffé en vase clos, il fond d'abord, puis décrépite et se décompose complétement.

Sulfate de stannéthyle. C^4H^5SnO,SO^3. — Le sulfate de stannéthyle s'obtient directement par l'action de l'acide sulfurique étendu sur l'oxyde de stannéthyle. La dissolution, soumise à l'évaporation spontanée, laisse déposer de belles paillettes cristallines, solubles dans l'alcool et dans l'eau. La distillation le décompose entièrement en donnant naissance à des produits doués d'une odeur irritante.

Cyanate de stannéthyle. — L'iodure de stannéthyle en dissolution alcoolique réagit sur le cyanate d'argent, et donne une matière cristallisée qui est le cyanate de stannéthyle.

Oxalate de stannéthyle. $2(C^4H^5SnO),C^4O^6$. — L'oxalate de stannéthyle

est insoluble dans l'eau. Ce sel se prépare, soit en saturant l'acide oxalique par l'oxyde de stannéthyle, soit en faisant agir une dissolution d'iodure de stannéthyle sur une dissolution d'oxalate d'ammoniaque. Il se présente sous l'aspect d'une poudre amorphe, d'un blanc éclatant.

Formiate de stannéthyle. C^4H^5SnO,C^2HO^3. — Le formiate de stannéthyle s'obtient directement en projetant de l'oxyde de stannéthyle dans de l'acide formique étendu. On obtient de cette façon des cristaux prismatiques incolores, peu solubles dans l'eau froide, se dissolvant très-bien dans l'alcool. Ce sel se décompose partiellement par la distillation.

Acétate de stannéthyle. $C^4H^5SnO,C^4H^3O^3$. — L'acétate de stannéthyle se prépare en faisant tomber par petites portions de l'oxyde de stannéthyle dans l'acide acétique étendu et bouillant; il se sépare une huile épaisse qui, par le refroidissement, se concrète en une masse cristalline. La liqueur aqueuse surnageante laisse également déposer des cristaux qui sont mieux définis. Les cristaux et la matière concrète dissous dans l'alcool donnent par l'évaporation spontanée des prismes ou des tables transparentes, d'une très-grande beauté, d'acétate de stannéthyle.

Ce composé est peu soluble dans l'eau; l'alcool le dissout assez bien; il en est de même de l'esprit-de-bois et de l'éther. La chaleur le décompose faiblement; une partie se sublime sous forme de cristaux, sans éprouver d'altération.

Les acides butyrique et valérique se comportent, à l'égard de l'oxyde de stannéthyle, de la même manière que les acides acétique et formique; les composés qu'ils fournissent, possèdent une composition analogue et présentent l'isomorphisme le plus complet.

Une dissolution bouillante d'acide tartrique dissout l'oxyde de stannéthyle et laisse déposer, par le refroidissement, de petits prismes durs et bien définis. L'acide citrique se comporte d'une manière analogue.

(M. CAHOURS.)

SESQUISTANNÉTHYLE.

Nous avons vu précédemment que, dans l'action réciproque de l'iodure d'éthyle et de l'étain, il se formait, outre l'iodure solide et cristallisable, une huile d'une odeur très-piquante, qu'on obtient en proportion plus considérable lorsqu'on remplace l'étain par les alliages d'étain et de sodium.

Purifiée par la rectification, l'huile ainsi produite, qui est de l'iodure de sesquistannéthyle, forme un liquide pesant, incolore ou présentant une couleur ambrée très-faible et une odeur très-piquante. Sa densité est de 1,833 à 22°. Ce composé est très-peu soluble dans l'eau, mais il se dissout facilement dans l'alcool et l'éther.

Il dissout l'iode à froid sans éprouver d'altération. L'iode disparaît

par l'élévation de température. En continuant l'addition de cette substance, il arrive un moment où l'application de la chaleur ne produit plus de décoloration; il se forme alors de l'éther iodhydrique. La liqueur donne par le refroidissement de beaux cristaux prismatiques d'iodure de stannéthyle.

Cette réaction peut s'exprimer par l'équation suivante :

$$Sn^2(C^4H^5)^3,I + 2I = 2[Sn(C^4H^5)I] + C^4H^5,I.$$

Le sesquistannéthyle donne dans son contact avec l'iode, outre l'iodure correspondant, un liquide d'une odeur forte, bouillant entre 240° et 250°, dont la densité est de 1,8 et la formule :

$$Sn^2(C^4H^5)^2I.$$

L'iodure de sesquistannéthyle bien pur absorbe avec avidité le gaz ammoniac sec, en s'échauffant, et se transforme en une masse blanche, amorphe, friable, dont l'odeur rappelle celle des deux principes qui ont concouru à sa formation. Ce corps a pour formule :

$$C^{12}H^{21}Az^2Sn^2I = Sn^2(C^4H^5)^3I,2AzH^3.$$

Ce même produit peut s'obtenir sous la forme de cristaux très-nettement définis, en remplaçant le gaz ammoniac sec par sa dissolution alcoolique. Le mélange, après avoir été chauffé au bain-marie dans des tubes scellés à la lampe, se prend par le refroidissement en une masse de prismes déliés. Desséchée, cette substance fond sous l'influence d'une faible chaleur et se sublime en beaux cristaux, par l'application d'une température un peu plus élevée. Ce composé se dissout dans l'eau froide, et se décompose par l'ébullition avec ce liquide. Il est soluble dans l'alcool, surtout à chaud, fort peu soluble dans l'éther.

Chauffé avec de la potasse solide, il laisse dégager de l'ammoniaque, et, bientôt après, de l'oxyde de sesquistannéthyle.

L'iodure de sesquistannéthyle se comporte à l'égard de l'ammoniaque, de la même manière que son homologue éthylé, et le composé ainsi produit a pour formule :

$$C^6H^{15}Az^2Sn^2I = Sn^2(C^2H^3)^3I,2AzH^3.$$

L'éthyliaque et ses divers homologues donnent par leur contact avec l'iodure de sesquistannéthyle des résultats entièrement comparables à ceux que fournit l'ammoniaque.

L'amyliaque anhydre et l'iodure de sesquistannéthyle, mêlés ensemble, s'échauffent et ne tardent pas à se concréter. La matière solide, reprise par l'alcool bouillant, s'y dissout et s'en sépare par l'évaporation sous la forme d'écailles cristallines d'un très-beau blanc.

Soumis à l'action d'une douce chaleur, ce composé fond en un liquide incolore qui se prend en une masse cristalline par le refroidissement.

Une température un peu plus élevée détermine la sublimation de la substance.

La formule de ce composé est la suivante :

$$C^{32}H^{41}Sn^2AzI = Sn^2(C^4H^5)^3I,2(C^{10}H^{13}Az).$$

L'iodure de sesquistannéthyle, mis en contact avec l'aniline, forme un mélange qui ne tarde pas à se concréter en une masse formée de prismes entrecroisés. Ce produit brut, repris par l'alcool concentré, se sépare par l'évaporation spontanée sous la forme de belles tables jaunâtres.

L'alcool le dissout en forte proportion, surtout à chaud. L'éther le dissout également, mais moins bien que l'alcool. L'eau le dissout faiblement à froid et en plus forte proportion à la température de l'ébullition.

La composition de ce produit est représentée par la formule :

$$C^{36}H^{29}Az^2Sn^2I = Sn^2(C^4H^5)^3,2(C^{12}H^7Az).$$

L'iodure de sesquistannéthyle donne avec l'aniline, de même que la combinaison éthylée correspondante, une belle matière cristallisée en prismes, peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, très-soluble dans l'alcool, surtout à la température de l'ébullition et s'en séparant par l'évaporation sous la forme de belles tables.

Sa formule est :

$$C^{30}H^{23}Az^2Sn^2I = Sn^2(C^2H^3)^3I,2(C^{12}H^7Az).$$

(M. Cahours.)

Oxyde de sesquistannéthyle. $(C^4H^5)^3Sn^2,O,HO$. — L'oxyde de sesquistannéthyle s'obtient à l'état d'hydrate en traitant l'iodure par une solution aqueuse de potasse; en distillant, il passe de l'eau et de l'oxyde de sesquistannéthyle hydraté qui se solidifie par le refroidissement et qui se présente après plusieurs distillations sous la forme de prismes incolores et brillants, qui fondent entre 44° et 45° et distillent à la température de 272°. L'eau, l'alcool, l'esprit-de-bois, l'acétone et l'éther le dissolvent.

On obtient l'oxyde de sesquistannéthyle à l'état anhydre en le maintenant quelque temps à une température voisine de celle de son ébullition; il se présente alors sous la forme d'une huile limpide.

Sa dissolution aqueuse possède des réactions fortement alcalines.

Les sels de sesquistannéthyle sont solubles, cristallisables, doués d'une odeur forte, et s'obtiennent en traitant l'oxyde par les acides.

Chlorure de sesquistannéthyle. $Sn^2(C^4H^5)^3Cl$. — Le chlorure de sesquistannéthyle s'obtient en traitant l'oxyde de sesquistannéthyle par l'acide chlorhydrique ; il se sépare alors une huile très-limpide, à odeur de moutarde, bouillant à 209°, soluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Sa densité est de 1,428 à + 8°. Sa densité de vapeur est de 8,430.

Bromure de sesquistannéthyle. $Sn^2(C^4H^5)^3Br$. — Le bromure de sesquistannéthyle résulte de l'action de l'acide bromhydrique sur l'oxyde de sesquistannéthyle. Il est liquide, incolore et possède une odeur des plus fortes. Il bout entre 222° et 224°. Le bromure de sesquistannéthyle est peu soluble dans l'eau, mais il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité de vapeur est de 9,924.

Cyanure de sesquistannéthyle. $Sn^2(C^4H^5)^3C^2Az$. — Le cyanure d'argent bien sec, introduit dans une petite cornue de verre et arrosé avec de l'iodure de sesquistannéthyle également anhydre, s'échauffe, et le mélange prend une coloration jaune. Quelques charbons placés sous la cornue déterminent le dégagement d'abondantes vapeurs blanches qui se condensent par le refroidissement en une matière cristallisée d'un blanc de neige. Ces cristaux fondent par la chaleur en un liquide incolore et limpide qui, par le refroidissement, se prend en une masse formée d'aiguilles entrecroisées.

Sulfocyanure de sesquistannéthyle. $Sn^2(C^4H^5)^3C^2AzS^2$. — En chauffant au bain-marie pendant quelque temps un excès de sulfocyanure d'argent avec une dissolution d'iodure de sesquistannéthyle dans l'alcool absolu, ces deux corps se décomposent complétement. L'évaporation de la liqueur alcoolique donne une substance visqueuse, légèrement ambrée, soluble dans l'alcool et l'éther, et décomposable par la chaleur. Cette substance, abandonnée à elle-même, se solidifie spontanément en une multitude de prismes incolores et transparents. Ceux-ci fondent, par l'application d'une douce chaleur, en un liquide incolore qui se prend par le refroidissement en une masse formée d'aiguilles entrecroisées.

Sulfures de sesquistannéthyle. — Un courant d'acide sulfhydrique est absorbé par une dissolution d'oxyde de sesquistannéthyle dans l'alcool absolu. L'évaporation de la liqueur donne une masse incolore qui cristallise en aiguilles et dont l'odeur repoussante rappelle celle des sulfures d'éthyle.

Sa composition est exprimée par la formule :

$$C^{12}H^{16}Sn^2S^2 = Sn^2(C^4H^5)^3S,HS.$$

Fait-on agir la dissolution de cette substance sur une solution alcoolique d'oxyde de sesquistannéthyle renfermant une proportion équivalente de ce produit, l'évaporation de la liqueur détermine la séparation d'une huile pesante qui renferme moitié moins de soufre que la précédente. La composition de cette dernière, qui correspond à l'oxyde de sesquistannéthyle anhydre, doit être alors représentée par la formule :

$$C^{24}H^{30}Sn^4S^2 = \left\{\begin{matrix}Sn^2(C^4H^5)^3\\Sn^2(C^4H^5)^3\end{matrix}\right\}S^2,$$

le groupement $Sn^2(C^4H^5)^3$ correspondant à une molécule d'hydrogène.

(M. Cahours.)

Azotate de sesquistannéthyle. — L'acide azotique étendu dissout facilement l'oxyde de sesquistannéthyle.

La dissolution, soumise à l'évaporation spontanée, donne une liqueur sirupeuse, dans laquelle nagent quelques cristaux qui ne présentent aucune forme bien définie.

Sulfate de sesquistannéthyle. $(C^4H^5)^3Sn^2O,SO^3$. Le sulfate de sesquistannéthyle s'obtient, soit en traitant l'oxyde de sesquistannéthyle par l'acide sulfurique étendu jusqu'à saturation complète, soit en faisant agir sur le sulfate d'argent une dissolution alcoolique d'iodure de sesquistannéthyle. La dissolution, soumise à l'évaporation, laisse déposer de beaux prismes incolores et très-brillants, peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool.

Oxalate de sesquistannéthyle. $2(C^4H^5)^3Sn^2O,C^4O^6$. — L'oxalate de sesquistannéthyle se présente sous la forme de beaux prismes, incolores et transparents, qui possèdent un très-grand éclat.

Ces prismes sont solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, surtout à chaud.

Formiate de sesquistannéthyle. $(C^4H^5)^3Sn^2O,C^2HO^3$. — L'acide formique, versé goutte à goutte dans une dissolution aqueuse saturée d'oxyde de sesquistannéthyle, précipite des flocons blancs qu'une légère élévation de température dissout facilement. La liqueur, soumise à l'évaporation spontanée, laisse déposer des prismes déliés qui, par la dessiccation, prennent un aspect soyeux. Ce produit fond à une douce chaleur et se sublime à une température plus élevée. L'alcool concentré le dissout avec une grande facilité. Ce composé présente les propriétés réductrices des formiates.

Acétate de sesquistannéthyle. $(C^4H^5)^3Sn^2O,C^4H^3O^3$. — L'acide acétique se comporte à l'égard de l'oxyde de sesquistannéthyle de la même manière que l'acide formique. On obtient de longues aiguilles asbestoïdes, fusibles, bouillant sans altération à 230°, peu solubles dans l'eau froide, très-solubles dans l'alcool.

L'acide sulfurique le décompose à l'aide d'une douce chaleur en acide acétique qui se dégage, et en sulfate correspondant.

Butyrate de sesquistannéthyle. $(C^4H^5)^3Sn^2O,C^8H^7O^3$. — Le butyrate de sesquistannéthyle se sépare de sa dissolution alcoolique sous la forme de longues aiguilles déliées et très-brillantes, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

Il se volatilise par l'action de la chaleur sans éprouver d'altération, sous forme d'aiguilles très-fines.

Cyanate de sesquistannéthyle. $C^{14}H^{15}AzSn^2O^2$. — Ce composé se pré-

pare en faisant agir, dans des tubes scellés à la lampe et chauffés au bain-marie, un mélange de cyanate d'argent et d'iodure de sesquistannéthyle additionné du double de son volume, soit d'alcool absolu, soit d'éther anhydre.

Le cyanate de sesquistannéthyle se présente sous la forme de prismes minces, groupés en faisceaux, qui présentent un aspect soyeux. Il se détruit spontanément par une exposition prolongée au contact de l'air. Traité par l'ammoniaque, il se comporte à la manière de l'acide cyanique et des divers éthers cyaniques, c'est-à-dire qu'il fixe une molécule de cette substance et se transforme en une véritable urée.

TRIMÉTHYLÉTHYLSTANNÉTHYLE. $C^{10}H^{14}Sn^2$.

Ce composé prend naissance en faisant arriver goutte à goutte de l'iodure de sesquistannéthyle dans un tube de verre fermé à un bout, contenant du zincéthyle.

On arrête l'opération avant que tout le zincéthyle ait disparu, puis on y ajoute de l'eau légèrement acidulée par de l'acide acétique, afin de redissoudre tout l'oxyde de zinc.

Il se sépare alors une huile pesante qui peut être purifiée par des lavages à l'eau, puis par une dessiccation sur du chlorure de calcium fondu, et enfin par une distillation.

Ainsi purifié, le triméthyléthylstannéthyle est un liquide incolore, doué d'une odeur éthérée et légèrement piquante, dont la densité est de 1,243. Il bout entre 125° et 128°.

L'iode le décompose en donnant naissance à de l'iodure d'éthyle et à de l'iodure de sesquistannéthyle :

$$Sn^2M^3E + 2I = EI + Sn^2Me^3I.$$

Sa densité de vapeur est de 6,715. (M. CAHOURS.)

TRIÉTHYLMÉTHYLSTANNÉTHYLE. $C^{14}H^{18}Sn^2$.

L'iodure de sesquistannéthyle se comporte à l'égard du zinc-méthyle d'une manière analogue, et donne naissance à des résultats semblables aux précédents.

Le produit obtenu se présente sous la forme d'un liquide incolore, bouillant vers 162° à 163°, et doué d'une odeur faiblement éthérée. L'iode le décompose en produisant de l'iodure de méthyle et de l'iodure de sesquistannéthyle. (M. CAHOURS.)

Un mélange de distannéthyle et de la dissolution chlorhydrique du commerce, enfermé dans des tubes scellés à la lampe, se combine lorsqu'on chauffe les tubes au bain-marie pendant un temps plus ou moins long, de manière à produire une tension plus considérable.

En brisant la pointe des tubes, après quelques heures de contact, un

gaz se dégage avec sifflement, tandis que l'odeur éthérée du distannéthyle se trouve remplacée par cette odeur irritante si caractéristique du chlorure de sesquistannéthyle.

Si l'on prolonge davantage l'action, en augmentant la proportion d'acide chlorhydrique, une nouvelle phase se manifeste, et l'on obtient une belle substance cristallisée, dépourvue d'odeur, qui n'est autre que le chlorure de stannéthyle.

On peut également repasser du distannéthyle, soit au sesquistannéthyle, soit au stannéthyle, tout en restant dans le même groupement, en faisant agir le bichlorure d'étain sur cette substance.

$$\underbrace{Sn(C^4H^5)^2}_{\text{Distannéthyle.}} + SnCl^2 = \underbrace{Sn^2(C^4H^5)^2Cl^2}_{\text{Chlorure de stannéthyle.}}.$$

$$\underbrace{3Sn(C^4H^5)^2}_{\text{Distannéthyle.}} + SnCl^2 = \underbrace{2Sn^2(C^4H^5)^3Cl}_{\text{Chlorure de sesquistannéthyle.}}.$$

(M. Cahours.)

DISTANNÉTHYLE. — STANNODIÉTHYLE. — ÉTHIDE STANNIQUE. $Sn(C^4H^5)^2$.

Nous avons vu que, dans le cours de la préparation du stannéthyle et du sesquistannéthyle par l'action d'un alliage de sodium et d'étain sur l'iodure d'éthyle, il se produisait une huile limpide, d'une odeur éthérée, que nous avons désignée sous le nom de *distannéthyle*. Ce composé a été découvert par MM. Frankland et Buckton, et obtenu par l'action du zincéthyle sur l'iodure de stannéthyle.

Le liquide sirupeux ainsi obtenu, soumis à la distillation, commence à bouillir à 70°; mais le thermomètre s'élève rapidement à 180°. La majeure partie du liquide passe entre 180° et 200°, et de l'iodure d'étain solide, renfermant une petite quantité de zincéthyle, reste dans la cornue. Le liquide distillé est lavé avec de l'acide acétique étendu, séché sur du chlorure de calcium et soumis à une nouvelle distillation. La plus grande partie qui passe à 181°, est l'éthide stannique ou distannéthyle $Sn\begin{Bmatrix}C^4H^5\\C^4H^5\end{Bmatrix}$, qui se forme en vertu de la réaction suivante :

$$Sn(C^4H^5)I + Zn(C^4H^5) = Sn(C^4H^5)^2 + ZnI.$$

L'éthide stannique, ou distannéthyle, constitue un liquide incolore, limpide même à — 13°; il possède une faible odeur éthérée, ressemblant à celle de l'oxyde de stannéthyle, et une saveur légèrement métallique qui n'est pas désagréable. Sa densité est de 1,187 à 23°. Sa densité de vapeur a été trouvée de 8,021, ce qui correspond à une condensation en 2 volumes pour la formule :

$$Sn(C^4H^5)^2$$

L'éthide stannique bout à 181° et distille sans altération. Il est inflammable et brûle avec une flamme fuligineuse, bordée de bleu et émettant des fumées blanches d'acide stannique. L'iode s'y dissout avec une couleur brune foncée, qui disparaît peu à peu sous l'influence d'un excès d'iode ; ce liquide, soumis à la distillation, laisse passer de l'iodure d'éthyle, et il reste un iodure organométallique possédant une odeur très-irritante.

L'éthide stannique ne décompose pas l'eau et n'est pas attaqué par l'acide chlorhydrique concentré à froid ; mais, par l'action de la chaleur, on observe un dégagement lent de gaz hydrure d'éthyle, et il se forme un nouveau chlorure, conformément à l'équation :

$$2Sn(C^4H^5)^2 + HCl = C^4H^5H + Sn^2(C^4H^5)^3Cl.$$

L'éthide stannique perd 1 équivalent d'éthyle lorsqu'on le fait digérer avec des acides concentrés; avec l'acide chlorhydrique, l'action est lente, mais il se forme finalement du chlorure de stannéthyle C^4H^5SnCl. Ce sel forme des cristaux fins et durs, solubles dans l'eau et presque inodores lorsqu'ils sont purs. Sa formation est précédée de celle du chlorure de sesquistannéthyle. (M. Buckton.)

L'*iodure de distannéthyle* (Lœwig, Cahours et Riche) constitue un liquide oléagineux de couleur jaune-paille foncé, qui ne se solidifie pas à — 13° et qui possède une odeur irritante d'huile de moutarde.

La densité à 13° est de 2,0329.

Il entre en ébullition à 208°, mais ne peut pas être distillé sans décomposition.

L'éthylméthylstannéthyle se forme en faisant réagir de l'iodure de stannéthyle cristallisé sur une solution de zincométhyle dans l'éther.

$$Sn\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\I\end{matrix}\right\} + ZnC^2H^3 = Sn\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^2H^3\end{matrix}\right\} + ZnI.$$

Ce corps constitue un liquide limpide, ressemblant beaucoup à l'éthide stannique en ce qui concerne ses propriétés physiques.

Sa densité à 19° est de 1,2319. Il ne se solidifie pas à — 13°. Il bout entre 144° et 146°. Sa densité de vapeur a été trouvée de 6,838.

Il est très-inflammable. Sous l'influence de l'iode, il se transforme peu à peu en iodure de méthyle et en iodure de distannéthyle :

$$2Sn\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^2H^3\end{matrix}\right\} + 3I = 2C^2H^3I + Sn^2\left\{\begin{matrix}C^4H^5\\C^4H^5\\I\end{matrix}\right\}$$

(M. Cahours.)

STANMÉTHYLES.

L'iodure de méthyle, dans son contact avec l'étain, soit pur, soit allié au sodium, donne des résultats entièrement comparables à ceux que fournit l'iodure d'éthyle. Seulement le stanméthyle et le distanméthyle n'ont pas été isolés à l'état de pureté parfaite.

Oxyde de stanméthyle. C^2H^3SnO. — L'oxyde de stanméthyle s'obtient en décomposant une dissolution d'iodure de stanméthyle par un excès d'ammoniaque.

Il se présente sous la forme d'une poudre blanche, entièrement amorphe, insipide, insoluble dans les dissolvants neutres, soluble dans les acides, décomposable par la chaleur, et donnant par la distillation avec la potasse du stannate de potasse et de l'oxyde de sesquistanméthyle.

Cette réaction s'explique au moyen de l'équation :

$$3(C^2H^3SnO) + KO = SnO^2,KO + Sn^2(C^2H^3)^3O.$$

Les sels d'oxyde de stanméthyle s'obtiennent directement par l'action des acides sur cet oxyde.

Chlorure de stanméthyle. C^2H^3SnCl. — Le chlorure de stanméthyle cristallise en beaux prismes, fusibles à 90°, bouillant entre 188° et 190°, solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Le chlorure de stanméthyle peut prendre naissance par l'action du perchlorure de phosphore sur l'oxyde de stanméthyle.

Sa densité de vapeur est de 7,731.

Bromure de stanméthyle. C^2H^3SnBr. — Le bromure de stanméthyle cristallise en beaux prismes incolores, isomorphes avec le chlorure. L'eau et l'alcool le dissolvent assez bien.

Il bout entre 208° et 210° et distille sans altération.

Iodure de stanméthyle. C^2H^3SnI. — L'iodure de stanméthyle cristallise en prismes rhomboïdaux obliques, fondant vers 38° en un liquide ayant l'aspect du soufre fondu, bouillant à 228°. Sa densité est de 22° à 2,872. Les cristaux sont solubles dans l'eau, surtout à chaud, plus solubles dans l'alcool, l'éther et l'esprit de bois.

Une solution alcoolique de ce corps est décomposée par les divers sels d'argent avec formation de sels de stanméthyle correspondants.

Sulfate de stanméthyle. C^2H^3SnO,SO^3. — Le sulfate de stanméthyle peut s'obtenir en décomposant une dissolution alcoolique d'iodure de stanméthyle par l'iodure d'argent. Il se forme ainsi de beaux prismes, devenant opalins à l'air, solubles dans l'eau, surtout à chaud, presque

insolubles dans l'alcool. La chaleur décompose intégralement le sulfate de stannéthyle; il se dégage une vapeur piquante qui irrite fortement les yeux.

Formiate de stanméthyle. C^2H^3SnO,C^2HO^3. — Le formiate de stanméthyle se dépose de ses dissolutions sous la forme de prismes très-nets et transparents, qui s'opalisent par l'exposition à l'air; ils sont solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Soumis à l'action de la chaleur, ce sel éprouve une décomposition partielle.

Acétate de stanméthyle. $C^6H^6SnO^4$. — **Butyrate de stanméthyle.** $C^{10}H^{10}SnO^4$. — L'acétate et le butyrate de stanméthyle présentent des prismes semblables aux précédents.

Il en est de même des combinaisons de l'acide valérique et de l'acide caprylique avec l'oxyde de stanméthyle. (M. CAHOURS.)

SESQUISTANMÉTHYLE.

Nous avons vu précédemment que, par l'action de l'étain sur l'iodure de méthyle, il se formait, en même temps que l'iodure de stanméthyle, de l'iodure de sesquistanméthyle.

Oxyde de sesquistanméthyle. — L'oxyde de sesquistanméthyle s'obtient en traitant l'iodure précédent par une solution de potasse et en distillant; il se forme dans le récipient de l'eau et une huile qui se concrète en prismes incolores et volatils, peu solubles dans l'eau, très-solubles dans l'alcool.

Cet oxyde possède une réaction très-alcaline; il sature les acides. Il est hydraté, car il se dédouble en oxyde anhydre et en eau lorsqu'on le maintient pendant quelque temps à une température voisine de son point d'ébullition.

Les sels formés par cette base sont presque tous solubles, cristallisent facilement, se volatilisent sans éprouver d'altération, et possèdent une odeur piquante qui rappelle celle de l'iodure. Ils sont isomorphes avec ceux que forme l'oxyde de sesquistannéthyle.

Le *chlorure* et le *bromure de sesquistanméthyle* présentent la plus grande ressemblance avec les composés formés par le sesquistannéthyle.

Iodure de sesquistanméthyle. $(C^2H^3)^3Sn^2I$. — L'iodure de sesquistanméthyle se forme, en même temps que l'iodure de stanméthyle, par l'action de l'étain sur l'iodure de méthyle. Il affecte la forme d'un liquide incolore, très-limpide, très-mobile, ayant une odeur analogue à celle de l'iodure de sesquistannéthyle, mais moins pénétrante, bouillant entre 188° et 190°, peu soluble dans l'eau, se dissolvant en toutes proportions dans l'alcool et dans l'éther. Sa densité de vapeur est de 10,017.

Sulfate de sesquistanméthyle. $(C^2H^3)^3Sn^2O,SO^3$. — Ce composé s'ob-

tient, soit par double décomposition, en faisant réagir le sulfate d'argent sur l'iodure de sesquistanméthyle, soit en saturant l'acide sulfurique par l'oxyde de sesquistanméthyle. La dissolution, soumise à l'évaporation spontanée, laisse déposer de petits prismes incolores et très-brillants.

Son odeur assez forte, surtout lorsqu'on le chauffe, rappelle à un faible degré celle de l'iodure. L'alcool et l'eau le dissolvent avec facilité.

Formiate de sesquistanméthyle. $(C^2H^3)^3Sn^2O,C^2HO^3$. — Le formiate de sesquistanméthyle s'obtient sous la forme de magnifiques prismes, fusibles et volatils, peu solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Acétate de sesquistanméthyle. $(C^2H^3)^3S\,^2O,C^4H^3O^3$. — Ce sel possède les mêmes propriétés que le précédent. (M. Cahours.)

M. Grimm, en faisant réagir l'iodure d'amyle sur l'alliage d'étain et de sodium, a obtenu des *stannamyles* correspondants aux stannéthyles et aux stanméthyles.

COMBINAISONS LE L'ÉTHYLE ET DU MÉTHYLE AVEC LE PLOMB.

Le plomb, de même que l'étain, forme avec l'éthyle et le méthyle des composés nettement définis.

PLOMBODIÉTHYLE. $Pb(C^4H^5)^2$.

Le plombodiéthyle peut s'obtenir :

1° En faisant agir l'éther iodhydrique sur des alliages de plomb et de sodium riches en métal alcalin. (M. Lœwig.)

2° Par l'action réciproque du chlorure de plomb et du zincéthyle.

$$2PbCl + Zn^2(C^4H^5)^2 = Pb + Pb(C^4H^5)^2 + 2ZnCl.$$

(MM. Frankland et Buckton.)

Il est difficile d'obtenir à l'état de pureté le radical organométallique qui se forme par l'action du zincéthyle sur le chlorure de plomb :

$$2PbCl + 2(C^4H^5Zn) = 2ZnCl + (C^4H^5)^2Pb + Pb.$$

On réussit à séparer le plombodiéthyle du produit de la réaction en distillant la matière dans le vide, ou du moins à une faible pression.

Le plombodiéthyle qui passe sans altération, est un liquide limpide, incolore, possédant une densité de 1,62. Il brûle avec une flamme orangée, teintée de vert pâle, et dégage, en brûlant, beaucoup d'oxyde de plomb. (M. Buckton.)

Le plombodiéthyle donne avec l'iode un composé représenté par la formule :

$$Pb^2(C^4H^5)^3I.$$

(M. Cahours.)

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique, le plombodiéthyle se convertit en hydrure d'éthyle et en chlorure de sesquiplombéthyle :

$$2[(C^4H^5)^2Pb] + HCl = Pb^2(C^4H^5)^3Cl + C^4H^5H.$$

(M. Buckton.)

SESQUIPLOMBÉTHYLE. — MÉTHPLOMBÉTHYLE. $(C^4H^5)^3Pb^2$.

Le sesquiplombéthyle se produit par l'action de l'iodure d'éthyle sur un alliage de plomb et de sodium, en d'autant plus grande quantité que la composition de l'alliage se rapproche plus de la formule Pb^2Na^3. On fait fondre 3 parties de plomb dans un creuset de Hesse, et, après avoir éloigné le feu, on y ajoute une partie de sodium par petits morceaux encore humectés d'huile de pétrole, en agitant avec un fil de fer; la formation de l'alliage a lieu avec production de chaleur et inflammation de l'huile de pétrole; les gaz qui se dégagent, préservent l'alliage contre l'oxydation; le creuset, après avoir été rempli de sable chaud bien sec, est refroidi lentement. L'alliage cristallin est additionné d'un peu de sable bien sec, et réduit aussi rapidement que possible en poudre fine dans un mortier chaud; il est ensuite introduit dans de petits ballons et humecté complétement avec l'iodure d'éthyle; les ballons sont pourvus immédiatement d'un tube réfrigérant, et l'iodure d'éthyle, qui distille par suite de la réaction très-vive qui se produit, est versé de nouveau sur l'alliage tant que la réaction continue; par l'addition de quelques gouttes d'alcool, on reconnaît s'il existe une portion de l'alliage qui n'est pas encore décomposée et qui a besoin d'être encore soumise à l'action de l'iodure d'éthyle. L'excès de ce dernier est séparé par distillation au bain-marie, et le résidu est transvasé des petits ballons dans une grande éprouvette bien sèche et agité avec de l'éther qui dissout le sesquiplombéthyle. La dissolution éthérée est additionnée d'eau, puis soumise à la distillation. Le sesquiplombéthyle se sépare ainsi sous l'eau à l'état d'huile de couleur jaunâtre. Il se volatilise en petites quantités avec les vapeurs d'éther; mais il ne peut pas être distillé seul sans se décomposer. Sa pesanteur spécifique est de 1,471 à 10°. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, soluble dans l'éther. Par l'action de la lumière et même par une ébullition prolongée avec l'eau, il se décompose avec séparation de plomb métallique.

Par l'évaporation lente de la dissolution éthérée au contact de l'air, il se dépose du *carbonate d'oxyde de sesquiplombéthyle* sous la forme d'une poudre blanche, cristalline, qui est insoluble dans l'eau, soluble à chaud dans l'éther, et qui se dépose de cette dissolution à l'état cristallisé.

Le carbonate d'oxyde de sesquiplombéthyle se dissout à chaud dans l'alcool additionné d'acide sulfurique, et cette dissolution laisse déposer des cristaux de *sulfate d'oxyde de sesquiplombéthyle* $Pb^2(C^4H^5)^3O,SO^3$, semblables à ceux du quartz.

L'*azotate d'oxyde de sesquiplombéthyle* se produit par l'addition d'une

dissolution alcoolique d'azotate d'argent à une dissolution éthérée de sesquiplombéthyle ; il se sépare en même temps de l'argent métallique.

Si l'on agite avec une dissolution alcoolique de potasse la dissolution qui contient l'azotate d'oxyde de sesquiplombéthyle, et si l'on ajoute ensuite de l'eau et de l'éther, on obtient une dissolution éthérée d'*hydrate d'oxyde de sesquiplombéthyle*, et en neutralisant ce dernier par l'acide chlorhydrique étendu, il se sépare du *chlorure de sesquiplombéthyle*, $Pb^2(C^4H^5)^3Cl$, en longues aiguilles soyeuses.

Par l'action de l'eau de chlore sur le sesquiplombéthyle ou sur le chlorure de ce radical, il se sépare du chlorure de plomb.

L'*iodure de sesquiplombéthyle* est très-peu stable, mais peut être utilisé avec avantage à la production de l'hydrate d'oxyde de sesquiplombéthyle. On ajoute peu à peu de l'iode à la dissolution du sesquiplombéthyle dans un mélange d'éther et d'alcool jusqu'à ce que la coloration de l'iode ne disparaisse plus entièrement ; on agite la liqueur avec de l'oxyde d'argent récemment précipité, et l'on obtient ainsi une dissolution d'*hydrate d'oxyde de sesquiplombéthyle;* ce dernier se sépare, après l'addition de l'eau et la distillation de l'alcool et de l'éther, sous la forme d'un liquide épais, presque incolore, peu soluble dans l'eau. Ce liquide se volatilise légèrement à la température ordinaire, possède une odeur faible qui provoque de violents éternuments : il est doué d'une réaction alcaline prononcée; il saponifie les corps gras, chasse l'ammoniaque de ses combinaisons salines, précipite l'oxyde de fer, l'oxyde de cuivre et l'oxyde d'argent de leurs sels, dissout l'alumine et l'oxyde de zinc lorsqu'il est en excès.

En faisant passer de l'acide carbonique dans la dissolution de cet oxyde, il se forme du *carbonate d'oxyde de sesquiplombéthyle* qui se sépare aussi par l'addition du carbonate d'ammoniaque à la même dissolution : par l'action d'un excès de carbonate d'ammoniaque, il se forme un sel double soluble.

Par la saturation de l'hydrate ou du carbonate d'oxyde de sesquiplombéthyle au moyen des divers acides, on obtient des sels d'oxyde de sesquiplombéthyle.

Le *phosphate d'oxyde de sesquiplombéthyle*, $Pb^2(C^4H^5)^3O,2HO,PhO^5$, forme des cristaux groupés en étoiles, qui sont solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther : si, après les avoir bien desséchés, on les traite par l'acide azotique fumant, ils s'oxydent avec une vive incandescence.

Le *formiate*, l'*acétate*, le *butyrate* et le *benzoate d'oxyde de sesquiplombéthyle* forment des cristaux aiguillés qui sont solubles dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther.

Le *tartrate acide d'oxyde de sesquiplombéthyle*, qui, après avoir été desséché à 100°, peut être représenté par la formule $Pb^2(C^4H^5)^3O,HO,C^8H^4O^{10}$, cristallise en lames, de même que l'*oxalate neutre d'oxyde de sesquiplombéthyle*, $2Pb^2(C^4H^5)^3O,C^4O^6 + 2HO$.

Par l'addition de l'hydrogène sulfuré ou du sulfure d'ammonium à

une dissolution d'oxyde de sesquiplombéthyle ou d'un de ses sels, il se produit un précipité blanc, presque insoluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther, qui noircit rapidement avec séparation de sulfure de plomb.

Lorsqu'on chauffe pendant quelque temps au bain-marie dans des tubes fermés du cyanure de potassium avec une dissolution de chlorure de sesquiplombéthyle, qu'on ajoute de l'eau à la dissolution rouge de sang qui en résulte, et qu'on fait cristalliser dans l'éther le précipité blanc qui se sépare, on obtient du *cyanure de sesquiplombéthyle* en cristaux prismatiques. Ces cristaux, chauffés dans un tube, fondent et se décomposent avec incandescence en laissant séparer du plomb métallique et en produisant un dégagement de vapeurs inflammables.

Le *sulfocyanure de sesquiplombéthyle* se produit en chauffant à 100°, dans des tubes fermés, la dissolution alcoolique du chlorure de sesquiplombéthyle avec du sulfocyanure d'argent récemment précipité.

Le chlorure de sesquiplombéthyle forme avec le bichlorure de mercure un sel double $Pb^2(C^4H^5)^3Cl,2HgCl$, qui se séparé du mélange des dissolutions alcooliques chaudes des deux sels, sous la forme d'écailles blanches nacrées ; il donne aussi avec le chlorure de platine un sel double $Pb^2(C^4H^5)^3Cl,PtCl^2$, formé de cristaux rouge-cuivre, peu solubles dans l'eau, plus solubles dans l'alcool et dans l'éther.

(M. KLIPPEL.)

PLOMBODIMÉTHYLE. C^4H^6Pb.

Le zincéthyle, remplacé par son homologue le zinc-méthyle, donne un composé correspondant, le plombodiméthyle, qui s'obtient sous forme d'un liquide incolore et très-mobile, dont l'odeur forte et toute spéciale rappelle à la fois le camphre et le moisi. Il bout vers 160° et distille sans altération dans un gaz inerte.

Insoluble dans l'eau pure, il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther.

L'acide chlorhydrique agit sur ce composé à la manière de son homologue éthylé :

$$\underbrace{Pb^2(C^2H^3)^4}_{\text{Plombo-diméthyle.}} + HCl = \underbrace{C^2H^3H}_{\text{Gaz des marais.}} + \underbrace{Pb^2(C^2H^3)^3Cl}_{\text{Chlorure de plombo-sesquiméthyle.}}$$

Chlorure de sesquiplombométhyle. $Pb^2(C^2H^3)^3Cl$. — Ce produit, qui s'obtient facilement par l'action de l'acide chlorhydrique sur le plombodiméthyle, se sépare de sa dissolution par un refroidissement gradué sous la forme de longues aiguilles satinées. L'eau bouillante le dissout en assez forte proportion, et l'abandonne en se refroidissant à l'état de prismes incolores très-déliés. L'alcool le dissout assez bien à la tempé-

rature de l'ébullition. Chauffé dans un petit tube de verre, il se sublime en aiguilles brillantes.

Bromure de sesquiplombométhyle. $Pb^2(C^2H^3)^3Br$. — Le bromure de sesquiplombométhyle présente la même apparence que le chlorure, et se prépare, comme ce dernier, par l'action de l'acide bromhydrique sur le plombodiméthyle. Il est un peu moins soluble que le composé chloré.

Iodure de sesquiplombométhyle. $Pb^2(C^2H^3)^3I$. — Lorsqu'on laisse tomber des fragments d'iode dans le plombodiméthyle jusqu'à ce que le liquide cesse de se décolorer, il se forme une masse solide, blanche, contenant des lamelles dorées d'iodure de plomb. Le produit brut, repris par l'alcool bouillant, donne une dissolution qui abandonne, par l'évaporation spontanée, de longues aiguilles incolores, douées d'une odeur piquante qui s'exalte lorsqu'on les chauffe.

Ce produit, distillé sur des fragments de potasse caustique, donne une huile dont l'odeur rappelle celle de la moutarde. Cette dernière se concrète en aiguilles prismatiques par le refroidissement. Ce produit, qui jouit de propriétés alcalines très-prononcées, n'est autre que l'*hydrate d'oxyde de sesquiplombométhyle.* (M. Cahours.)

SESQUIPLOMBAMYLE. $Pb^2(C^{10}H^{11})^3$.

Lorsque, dans la liqueur que l'on obtient en traitant par l'éther le produit de l'action de l'iodure d'amyle sur l'alliage de plomb et de sodium, on ajoute un peu d'alcool, qu'on sépare l'éther par distillation et qu'on additionne le résidu d'une grande quantité d'eau, le sesquiplombamyle se sépare sous la forme d'un liquide oléagineux, jaunâtre, non volatil, inodore à froid, possédant à chaud la même odeur que le sesquiplombéthyle et excitant vivement la muqueuse nasale : ce liquide, lorsqu'il est enflammé, brûle avec séparation d'oxyde de plomb : il détone par l'action de l'acide azotique fumant en donnant naissance à un phénomène d'incandescence.

Par l'addition de l'iode à la dissolution éthérée de sesquiplombamyle, jusqu'à ce que la coloration ne disparaisse plus, et par l'évaporation de la liqueur filtrée, on obtient l'*iodure de sesquiplombamyle* $P^2(C^{10}H^{11})^3I$ en cristaux blancs : cet iodure se décompose moins facilement que l'iodure de sesquiplombéthyle; il fond à 100° sans se décomposer, et s'épaissit par le refroidissement en une masse cristalline ; il forme avec l'iodure de mercure un sel double $Pb^2(C^{10}H^{11})^3I,2HgI$, qui cristallise en aiguilles jaune d'or, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool et dans l'éther.

Si l'on agite une dissolution alcoolique d'iodure de sesquiplombamyle avec de l'oxyde d'argent récemment précipité, et si, après avoir évaporé,

on ajoute de l'eau à la liqueur filtrée, il se sépare de l'*oxyde de sesquiplombamyle* sous la forme d'une masse visqueuse légèrement jaunâtre, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther. La dissolution alcoolique de cet oxyde possède une réaction légèrement alcaline ; elle ne précipite pas l'oxyde de cuivre, ni l'oxyde d'argent, de leurs combinaisons salines, mais précipite l'oxyde de fer.

L'oxyde de sesquiplombamyle donne avec l'acide chlorhydrique du *chlorure de sesquiplombamyle* $Pb^2(C^{10}H^{11})^3Cl$ cristallisant en aiguilles blanches, et avec l'acide sulfurique étendu, du *sulfate d'oxyde de sesquiplombamyle* qui n'a été obtenu que sous la forme d'une masse visqueuse, incristallisable. (M. KLIPPEL.)

COMBINAISONS DE L'ÉTHYLE AVEC LE BISMUTH.

BISMUTHTRIÉTHYLE. $(C^4H^5)^3Bi$.

Le bismuthtriéthyle se prépare en faisant réagir l'éther iodhydrique sur l'alliage de potassium et de bismuth. On prépare cet alliage en chauffant dans un creuset de Hesse fermé un mélange de 20 parties de poudre de bismuth et de 16 parties de crème de tartre finement pulvérisée. Quand le tartre est carbonisé, on porte le creuset, pendant une demi-heure, à la température du rouge blanc. Après le refroidissement, on trouve, au fond du creuset, l'alliage de potassium et de bismuth sous la forme d'une masse d'un blanc d'argent, à cassure lamelleuse. Cet alliage fond facilement, et reste souvent liquide ou pâteux après le refroidissement ; il est cassant et facile à réduire en poudre ; il décompose l'eau rapidement. Pour préparer le bismuthtriéthyle, on introduit rapidement l'alliage de bismuth et de potassium finement pulvérisé dans de petits matras semblables à ceux qui servent à la préparation du stibéthyle ; on ajoute rapidement un excès d'éther iodhydrique, et l'on ajuste sur le ballon un tube distillatoire. Au bout de quelques minutes, une réaction très-vive se manifeste ; la matière s'échauffe considérablement, et l'excès d'éther iodhydrique distille. On verse de l'eau bouillie sur le résidu qui renferme le bismuthtriéthyle non volatil et l'iodure de potassium formé ; on bouche rapidement, et l'on chauffe au bain-marie jusqu'à ce que l'iodure de potassium se soit dissous.

On opère de la même manière sur 10 à 12 petits matras, jusqu'à ce qu'on ait obtenu une quantité suffisante de matière. On réunit ensuite le contenu pâteux de tous les matras dans un grand ballon rempli d'acide carbonique, et l'on agite la masse avec une grande quantité d'éther qui dissout le bismuthtriéthyle. On décante la solution éthérée ; on y ajoute de l'eau bouillie, et l'on distille l'éther. L'opération étant terminée, on trouve le bismuthtriéthyle au fond de la cornue, où il forme au-dessous de l'eau une couche plus dense. On le distille ensuite avec de l'eau pure, on l'agite avec de l'acide azotique très-étendu pour enlever les

traces d'oxyde qui se sont formées, et on le dessèche sur du chlorure de calcium. Dans toutes ces opérations, il faut mettre le plus grand soin à exclure l'air atmosphérique.

A l'état de pureté, le bismuthtriéthyle est un liquide mobile, incolore, ou coloré en jaune pâle. Sa densité est de 1,82; son odeur est fort désagréable. A l'air, il répand des vapeurs jaunes, épaisses; il s'enflamme avec une faible explosion, en formant une vapeur jaune d'oxyde de bismuth. Cette oxydation est surtout rapide et brillante lorsqu'on humecte avec du bismuthtriéthyle du papier à filtrer qu'on expose ensuite à l'air.

Le bismuthtriéthyle est décomposé par l'acide azotique fumant avec dégagement de lumière et explosion; il brûle dans le chlore avec formation de charbon. Il est tout à fait insoluble dans l'eau, difficilement soluble dans l'éther, très-facilement soluble dans l'alcool. Lorsqu'on le chauffe, il commence à bouillir à 50°; il se dégage un gaz hydrocarboné, et la cornue se recouvre à l'intérieur d'une couche de bismuth. Si l'on continue à chauffer, le thermomètre s'élève peu à peu à 160°, puis l'appareil est brisé tout à coup avec explosion. (M. Breed.)

Une dissolution étendue de bismuthtriéthyle dans l'éther ou dans l'alcool laisse séparer peu à peu, par l'action de l'air, de l'hydrate d'oxyde de bismuth.

Dans un flacon qui contient un peu d'eau, le bismuthtriéthyle s'oxyde rapidement en produisant une vapeur blanche; plus tard, il se sépare de l'hydrate d'oxyde de bismuth, et l'odeur de l'alcool peut être observée nettement.

La liqueur que l'on obtient en décomposant exactement une dissolution alcoolique d'azotate d'argent par une solution alcoolique de bismuthtriéthyle et en filtrant pour séparer l'argent précipité, est claire et d'une saveur amère; elle se trouble par l'évaporation à une température peu élevée et ne laisse comme résidu que de l'azotate basique de bismuth.

Le bismuthtriéthyle se dissout peu à peu dans l'acide azotique très-étendu, en produisant un faible dégagement de bioxyde d'azote, et toute la liqueur se remplit, au bout de quelque temps, de petits cristaux aiguillés qui se décomposent par la dessiccation.

L'oxyde de bismuthtriéthyle, correspondant à l'oxyde de stibéthyle, n'a pas pu être obtenu, pas plus que ses combinaisons salines.

Lorsqu'on fait bouillir avec des fleurs de soufre une dissolution alcoolique de bismuthtriéthyle, l'odeur du sulfure d'éthyle se fait sentir; dans la liqueur filtrée bouillante, il se dépose, par le refroidissement, une petite quantité d'une poudre jaune brunâtre.

Une dissolution éthérée de bismuthtriéthyle, saturée d'hydrogène sulfuré, laisse déposer du sulfure de bismuth par un séjour prolongé dans des vases incomplétement fermés.

La combinaison $(C^4H^5)^3Bi,S^2 + 2BiS^3$ se produit par l'action de l'hydrogène sulfuré sur de l'eau qui est restée pendant quelque temps au con-

tact de l'air avec du bismuthtriéthyle : elle se forme aussi par l'action de l'hydrogène sulfuré sur la liqueur obtenue par la décomposition réciproque de l'azotate d'argent et du bismuthtriéthyle, et la séparation de l'argent métallique au moyen de l'acide chlorhydrique, ou bien encore par l'action de l'hydrogène sulfuré sur la dissolution du bismuthtriéthyle dans l'acide azotique étendu.

La dissolution ainsi obtenue est d'abord jaune, mais elle brunit bientôt ; elle est insoluble dans l'eau, soluble dans le sulfure d'ammonium ; son odeur est pénétrante et rappelle l'odeur du mercaptan.

Lorsqu'on ajoute de l'iode à une dissolution alcoolique de bismuthtriéthyle, la coloration de l'iode disparaît, et cette disparition de la coloration est accompagnée d'une élévation de température ; mais les substances qui se produisent ainsi varient. Une combinaison déterminée d'iode et de bismuthtriéthyle peut cependant être obtenue en ajoutant de l'iode à une dissolution alcoolique de bismuthtriéthyle moyennement concentrée, jusqu'à ce que la couleur de l'iode ne disparaisse plus ; en filtrant, en mélangeant tout de suite la liqueur filtrée avec une grande quantité d'eau à 40°, et en décantant la liqueur pour la séparer d'une petite quantité d'une combinaison $Bi(C^4H^5)^4I + C^4H^5I$, liquide, de couleur rouge rubis, qui se dépose au fond du vase. Cette dernière substance se décompose rapidement en laissant d'abord une poudre rouge jaunâtre, puis du bismuth métallique, de couleur noire. La liqueur décantée donne, par le refroidissement, des cristaux aiguillés, de couleur rouge, qui doivent être recueillis immédiatement sur un filtre et desséchés dans le vide : cette combinaison a pour composition $Bi(C^4H^5)^3I^2 + BiI^3$: elle se dissout bien dans l'alcool et dans l'éther, mais elle est peu soluble dans l'eau.

Lorsqu'on verse une dissolution alcoolique de brôme dans une dissolution alcoolique de bismuthtriéthyle jusqu'à ce que la couleur du brôme ne disparaisse plus, et qu'on y ajoute de l'eau, il se sépare de l'oxychlorure de bismuth, et la liqueur présente une réaction acide ; cette liqueur, traitée par l'hydrogène sulfuré, reproduit la combinaison $Bi(C^4H^5)^3S^2 + 2BiS^3$.

Lorsqu'on ajoute une dissolution alcoolique de bismuthtriéthyle à une dissolution alcoolique de bichlorure de mercure, en ayant bien soin d'agiter, il se produit un précipité de protochlorure de mercure. Lorsque, au contraire, on ajoute peu à peu une dissolution alcoolique de bichlorure de mercure à une dissolution alcoolique de bismuthtriéthyle additionnée de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, en ayant soin d'agiter continuellement, il ne se produit d'abord aucun dépôt ; mais, au bout de quelque temps, il se sépare un précipité volumineux, qui se dissout par l'action de la chaleur. Si l'on cesse d'ajouter du bichlorure de mercure lorsque ce dernier ne détermine plus la production d'aucun précipité, et si, après avoir séparé par décantation a liqueur de la petite quantité de mercure métallique qui a pu se préci-

piter, on laisse refroidir, il se sépare du chlorure de mercuréthyle, et il reste en dissolution du chlorure de bismuthéthyle $(C^4H^5)Bi,Cl^2$:

$$4HgCl + (C^4H^5)^3Bi = 2(C^4H^5)Hg^2Cl + (C^4H^5)BiCl^2.$$

La liqueur, séparée des lames cristallines, peut, pour être employée à la production d'une plus grande quantité de chlorure de mercuréthyle, être additionnée d'une nouvelle quantité de bismuthtriéthyle et traitée par le bichlorure de mercure de la manière indiquée précédemment.

La liqueur dont on a séparé par décantation le chlorure de mercuréthyle est évaporée au bain-marie : pendant la concentration, il se précipite de nouveau du chlorure de mercuréthyle que l'on sépare encore de la liqueur par décantation. La liqueur, ainsi concentrée au bain-marie, fournit, par le refroidissement, de petits cristaux blancs de *chlorure de bismuthéthyle* $Bi(C^4H^5)Cl^2$, qui, toutefois, ne se redissolvent plus entièrement dans l'eau.

L'iodure de potassium ne détermine aucun trouble dans une dissolution de chlorure de bismuthéthyle ; mais elle lui fait prendre une coloration jaune rougeâtre : si l'on ajoute au mélange de l'eau jusqu'à ce que la liqueur se trouble fortement, si l'on chauffe ensuite au bain-marie jusqu'à ce que la liqueur devienne claire, et si on laisse refroidir, il se sépare des cristaux jaune d'or d'*iodure de bismuthéthyle* $Bi(C^4H^5)I^2$. Ces cristaux doivent être exprimés entre des feuilles de papier à filtre et desséchés dans le vide.

L'iodure de bismuthéthyle ainsi obtenu est à peine soluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool. Parmi les combinaisons du bismuthéthyle qui sont si instables, l'iodure de bismuthéthyle est la combinaison la plus stable : il peut être desséché et conservé à l'abri du contact de l'air; s'il reste pendant quelque temps, à l'abri de l'action de l'air, en contact avec la liqueur dans laquelle il s'est formé et qui contient un excès d'iodure de potassium, il se transforme en iodure de bismuth cristallin.

La potasse et l'ammoniaque produisent, dans une dissolution d'iodure de bismuthéthyle dans l'alcool étendu d'eau, un précipité blanc jaunâtre d'*oxyde de bismuthéthyle* $(C^4H^5)BrO^2$, qui est soluble dans un très-léger excès de potasse. Ce précipité doit être recueilli immédiatement sur un filtre, lavé avec de l'alcool absolu et desséché dans le vide : il forme alors une poudre amorphe, de couleur jaune, qui, mise en contact avec l'air, s'enflamme immédiatement en produisant d'abondantes fumées jaunes.

En décomposant la dissolution alcoolique de 2 équivalents d'azotate d'argent par 1 équivalent d'iodure de bismuthéthyle et en filtrant, on obtient une dissolution d'*azotate d'oxyde de bismuthéthyle* qui, évaporée dans le vide, donne un résidu sirupeux et une masse cristalline d'azotate d'oxyde de bismuthéthyle $(C^4H^5)BiO^2,2AzO^5$.

L'azotate de bismuthéthyle ainsi obtenu possède une saveur métal-

lique désagréable, et une odeur particulière, se rapprochant de celle du beurre rance. Récemment préparé, il se dissout complétement dans l'eau : il se décompose même par l'action d'une température très-peu élevée avec détonation, et brûle avec une flamme livide, d'une couleur jaune pâle.

Par la décomposition de la dissolution de 1 équivalent d'iodure de bismuthéthyle dans l'alcool étendu par 2 équivalents de sulfate d'argent, on obtient une dissolution de *sulfate d'oxyde de bismuthéthyle ;* mais, par l'évaporation de cette dissolution même au-dessus de l'acide sulfurique, le sel se décompose et il se sépare du sulfate basique d'oxyde de bismuth.

L'hydrogène sulfuré produit au bout de quelque temps dans une dissolution alcoolique d'iodure de bismuthéthyle un précipité amorphe, de couleur brun noirâtre, possédant une odeur désagréable qui se rapproche de celle du sulfure d'éthyle ; après avoir été desséché, ce précipité n'est plus formé que de sulfure de bismuth. (M. Dunhaupt.)

COMBINAISONS DE L'ÉTHYLE AVEC L'ANTIMOINE.

STIBÉTHYLE.

On sait, par les beaux travaux de M. Bunsen, que l'arsenic peut se combiner avec le carbone et l'hydrogène pour former un véritable radical organique, le cacodyle. L'existence de ce composé remarquable, et l'analogie bien connue de l'arsenic et de l'antimoine, ont fait penser à MM. Loewig et Schweizer que l'on pourrait obtenir, avec ce dernier métal, un composé analogue au cacodyle. L'expérience est venue confirmer ces prévisions. Dans quelques essais préliminaires relatifs à l'action de l'éther bromhydrique sur l'antimoniure de potassium, ces chimistes ont obtenu un liquide incolore, plus dense que l'eau et répandant à l'air d'épaisses fumées blanches. L'analyse leur a démontré, plus tard, que ce liquide renfermait de l'antimoine, uni à du carbone et à de l'hydrogène dans les rapports nécessaires pour faire de l'éthyle. En raison de cette composition particulière, ce corps a reçu le nom de *stibéthyle.*

L'antimoniure de potassium, qui sert à la préparation du stibéthyle, peut être préparé par la calcination d'un mélange intime de 5 pour 100 de tartre brut, et de 4 pour 100 d'antimoine. Le mélange est chauffé lentement dans un creuset couvert, jusqu'à carbonisation du tartre, puis il est exposé, pendant une heure, à l'action d'une chaleur blanche. Au bout de ce temps, on bouche le fourneau et on laisse refroidir le creuset pendant vingt-quatre heures. On obtient, de cette manière, un alliage parfaitement cristallisé, possédant un éclat métallique très-prononcé, décomposant l'eau avec une grande énergie, et renfermant environ 12 pour 100 de potassium.

Pour préparer le stibéthyle, on verse de l'éther iodhydrique sur un grand excès d'antimoniure de potassium finement pulvérisé et mélangé

avec deux ou trois fois son poids de sable quartzeux. Il est bon de faire cette opération dans de petits ballons de 3 à 4 onces, qu'on remplit aux deux tiers avec le mélange de sable et d'antimoniure de potassium. Après avoir humecté ce mélange avec de l'éther iodhydrique, on met le ballon en communication avec un petit réfrigérant de Liebig. Au bout de quelques minutes, il se produit une réaction fort vive. Dès que l'excès d'éther iodhydrique a été volatilisé par la chaleur qui se dégage, on adapte au ballon, encore rempli de vapeurs de cet éther, un récipient particulier, composé d'une éprouvette assez large; au fond de cette éprouvette, on place un petit ballon, semblable au premier, renfermant aussi de l'antimoniure de potassium. L'éprouvette est fermée par un bouchon percé de trois trous : le premier donne passage à un tube recourbé s'adaptant au premier ballon, et plongeant dans le ballon récipient; le second est traversé par un tube plongeant au fond de l'éprouvette, et se recourbant à angle droit au dehors; on met ce tube en communication avec un appareil propre à dégager de l'acide carbonique sec; le troisième trou, enfin, livre passage à un tube de dégagement pour l'acide carbonique qu'on fait passer à travers l'appareil pendant une demi-heure au moins avant de commencer l'opération. Le ballon renfermant le produit de la réaction est ensuite chauffé jusqu'à ce qu'il ne distille plus rien dans le ballon récipient. Quand cette première opération est terminée, on remplace le premier ballon par un autre, et l'on continue de la même manière jusqu'à ce que le ballon-récipient renferme une quantité suffisante de liquide. Pour terminer la préparation, il suffit de rectifier le produit dans une atmosphère d'acide carbonique, en se servant d'un appareil semblable à celui qui vient d'être décrit.

A l'état de pureté, le stibéthyle se présente sous la forme d'un liquide limpide, très-mobile et fortement réfringent. Son odeur alliacée est désagréable, mais fugace. A — 29°, il ne se solidifie pas. Une goutte qui adhère au bout d'une baguette répand à l'air d'épaisses fumées blanches, s'enflamme au bout de quelques instants, et brûle avec une flamme blanche très-lumineuse.

A la pression de 730 millimètres, le stibéthyle commence à bouillir à 150°; mais le point d'ébullition monte rapidement à 158°,5, où il demeure stationnaire. La densité de vapeur du stibéthyle est de 7,348.

COMBINAISONS DU STIBÉTHYLE.

Le stibéthyle possède une grande tendance à se combiner directement avec d'autres corps; il s'unit, à la température ordinaire, avec l'oxygène, le soufre, le sélénium et les corps haloïdes. Ces combinaisons peuvent se transformer l'une dans l'autre par double décomposition, comme le font les combinaisons de la chimie minérale. 1 équivalent de stibéthyle s'unit ordinairement à 2 équivalents d'oxygène, de soufre, de sélé-

nium, etc., etc. Dans certaines circonstances, 2 équivalents d'éthyle sortent du groupe stibéthyle, et il reste un nouveau radical C^4H^5Sb, susceptible de se combiner avec 5 équivalents d'oxygène, de soufre, qui a été désigné sous le nom d'*éthylostilbyle*. Il se distingue du stibéthyle principalement par l'insolubilité de ses combinaisons avec le soufre.

ACTION DE L'OXYGÈNE SUR LE STIBÉTHYLE.

Lorsqu'on fait arriver lentement le stibéthyle dans un ballon, de manière à éviter son inflammation, on observe la formation de vapeurs épaisses qui se condensent sous la forme d'une poudre sur les parois du ballon; en même temps il se forme une masse visqueuse, incolore, transparente, soluble dans l'éther, tandis que le corps pulvérulent est insoluble dans ce véhicule. Ces deux substances se forment aussi lorsqu'on laisse évaporer lentement, dans un vase incomplétement bouché, une solution alcoolique de stibéthyle; il reste une masse visqueuse que l'on traite par l'éther.

La partie soluble dans l'éther reste, après l'évaporation de ce dissolvant, sous la forme d'un sirop incolore, qui se dessèche peu à peu au bain-marie en une masse transparente.

Le résidu, insoluble dans l'éther, est pulvérulent et se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool. Ces dissolutions ont une réaction acide et séparent l'acide carbonique de ses combinaisons. Elles possèdent une saveur amère, analogue à celle du sulfate de quinine; lorsqu'on les chauffe, elles s'épaississent, comme l'amidon, et finissent par se dessécher en une masse porcelainée et friable. Le résidu sec se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool pour former des dissolutions qui peuvent reproduire les mêmes phénomènes.

Elles renferment un acide particulier qui a été désigné d'abord sous le nom d'*acide stibéthylique*, puis sous le nom d'*acide éthylostilbique*, et dont la composition est représentée par la formule $(C^4H^5Sb)O^5$.

La propriété caractéristique de cet acide est de donner naissance à une combinaison sulfurée qui se précipite sous la forme d'un dépôt jaune, lorsqu'on traite par l'hydrogène sulfuré une dissolution d'acide éthylostilbique.

Oxyde de stibéthyle. $(C^{12}H^{15}Sb)O^2$. — La masse sirupeuse qui se forme en même temps que l'acide éthylostilbique, et qui reste après l'évaporation de la dissolution éthérée, est l'oxyde de stibéthyle.

Il est assez difficile d'obtenir cette combinaison à l'état de pureté parfaite; elle renferme ordinairement une petite quantité d'acide éthylostilbique qu'on ne peut arriver à séparer que par plusieurs dissolutions et plusieurs évaporations successives dans l'éther. L'oxyde de stibéthyle est pur lorsque sa dissolution aqueuse n'est ni colorée, ni troublée par l'hydrogène sulfuré.

Le meilleur procédé de préparation de l'oxyde de stibéthyle consiste à décomposer son sulfate par l'eau de baryte, à évaporer la liqueur filtrée au bain-marie, et à reprendre le résidu sec par l'alcool. Il se dissout une combinaison d'oxyde de stibéthyle et de baryte, que l'on décompose par un courant de gaz carbonique. Le liquide, séparé du carbonate de baryte, renferme une dissolution d'oxyde de stibéthyle pur. Il suffit d'évaporer l'alcool au bain-marie pour obtenir l'oxyde lui-même.

Cette combinaison se forme aussi lorsqu'on agite une dissolution alcoolique de stibéthyle avec de l'oxyde de mercure finement pulvérisé, qui est rapidement réduit.

A l'état de pureté, l'oxyde de stibéthyle forme une masse transparente, épaisse, ne présentant aucune trace de cristallisation. Lorsqu'on l'abandonne pendant plusieurs jours sous une cloche avec de l'acide sulfurique, il devient assez solide; exposé à la chaleur du bain-marie, il se ramollit de nouveau. Il se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool; l'éther le dissout aussi, mais en moins grande quantité. Sa saveur est très-amère, analogue à celle du sulfate de quinine; il n'est pas vénéneux.

A l'air, l'oxyde de stibéthyle n'éprouve aucune altération. Il n'est pas volatil sans décomposition. Lorsqu'on le chauffe dans un tube bouché, il laisse dégager des vapeurs blanches qui brûlent avec une flamme éclairante, et il reste un résidu formé par du charbon et de l'antimoine; la plus grande partie de l'antimoine se dégage en passant dans une combinaison volatile.

Le potassium réduit l'oxyde de stibéthyle à l'aide d'une douce chaleur et en sépare du stibéthyle. L'acide azotique fumant oxyde le stibéthyle avec production d'une vive lumière; l'acide azotique étendu le dissout sans dégagement de gaz. L'oxyde de stibéthyle se dissout, sans se décomposer, dans l'acide sulfurique concentré. Lorsqu'on le traite par le gaz chlorhydrique sec, il se décompose, avec production de chaleur, en eau et en chlorure de stibéthyle. Les acides chlorhydrique, bromhydrique et iodhydrique en dissolution le transforment instantanément en chlorure, bromure et iodure. L'acide sulfhydrique ne précipite pas la solution de l'oxyde de stibéthyle; mais, par l'évaporation, on obtient des cristaux de sulfure de stibéthyle.

Chlorure de stibéthyle. $C^{12}H^{15}SbCl^2$. — Le stibéthyle pur s'enflamme dans une atmosphère de chlore. L'affinité qu'il possède pour le chlore, est si grande, qu'il décompose, à la température ordinaire, le gaz chlorhydrique sec. Le volume du gaz se réduit de la moitié, et le résidu est du gaz hydrogène; il se forme du chlorure de stibéthyle. On obtient très-facilement cette combinaison à l'état de pureté, en ajoutant de l'acide chlorhydrique à une dissolution concentrée d'azotate d'oxyde de stibéthyle pur. Le chlorure se précipite immédia-

tement sous la forme d'un liquide incolore. On le purifie comme le bromure.

A l'état de pureté, le chlorure de stibéthyle est un liquide parfaitement incolore, très-réfringent, d'une densité de 1540, à 17°. Il a une odeur forte de térébenthine et une saveur amère. Il est insoluble dans l'eau ; mais il se dissout facilement dans l'alcool et dans l'éther ; à 12°, il est encore liquide. Lorsqu'on le fait bouillir avec de l'eau, les vapeurs aqueuses en entraînent une petite quantité. Par la distillation sèche, il se décompose comme le bromure, et fournit, entre autres produits, un liquide fumant, possédant une forte odeur de chloral.

L'acide sulfurique concentré le décompose immédiatement, en dégageant du gaz chlorhydrique. En général, le chlorure de stibéthyle possède des réactions complétement analogues à celles des chlorures de potassium ou de sodium.

Bromure de stibéthyle. $C^{12}H^{15}SbBr^2$. — Chaque goutte de stibéthyle que l'on ajoute à du brome, s'enflamme en se décomposant. On peut éviter l'inflammation en ajoutant à une solution alcoolique de stibéthyle une solution alcoolique de brome, préparée récemment. On a soin, pendant cette opération, de refroidir le mélange avec de la glace, et de verser le brome par petites portions, tant que la couleur rouge disparaît. Le bromure de stibéthyle qui s'est formé, se précipite sous la forme d'un liquide dense et incolore, lorsqu'on ajoute beaucoup d'eau à la solution alcoolique. On lave la combinaison plusieurs fois avec de l'eau, et on la dessèche sur du chlorure de calcium.

Le bromure de stibéthyle, ainsi obtenu, est un liquide incolore et transparent, dont la densité s'élève à 1,953 à +17° R. A — 10°, il se prend en une masse blanche et cristalline. Son odeur est vive et désagréable : elle provoque le larmoiement et irrite la muqueuse nasale.

Le bromure de stibéthyle n'est pas volatil. Il est inflammable et brûle avec une flamme blanche, en répandant des vapeurs acides. Le chlore le décompose en séparant le brome. Le bromure de stibéthyle est insoluble dans l'eau. Sa dissolution alcoolique se comporte avec les sels métalliques comme le bromure de potassium.

Iodure de stibéthyle. $(C^{12}H^{15}SbI^2$. — L'iode et le stibéthyle se combinent sous l'eau avec dégagement de chaleur. Lorsqu'on ajoute de l'iode à une solution éthérée de stibéthyle, on observe une vive ébullition, et l'iode disparaît aussi rapidement qu'il le ferait dans une solution de potasse. Pour préparer l'iodure de stibéthyle, on ajoute de l'iode par petites portions dans une dissolution alcoolique de stibéthyle placée dans un mélange réfrigérant. Dès que la liqueur est saturée d'iode, ce que l'on reconnaît à la persistance de la coloration, on abandonne la solution obtenue à l'évaporation spontanée. L'iodure de stibéthyle cristallise en aiguilles souvent longues d'un demi-pouce, que

l'on purifie en les faisant cristalliser de nouveau dans l'alcool, puis dans l'éther.

L'iodure de stibéthyle possède une odeur faible et une saveur très-amère. L'eau, l'alcool et l'éther le dissolvent facilement. Il fond à 70°,5 en un liquide transparent, qui se prend en une masse cristalline par le refroidissement. Lorsqu'on le chauffe à 100° et qu'on le maintient pendant longtemps à cette température, il se volatilise en partie; mais, pour peu que la température s'élève davantage, il se décompose en dégageant d'épaisses vapeurs blanches.

L'iodure de stibéthyle est facilement réduit par le potassium. Avec les sels métalliques, il se comporte exactement comme l'iodure de potassium. Il précipite en rouge le sublimé corrosif, et un excès de réactif redissout le précipité.

L'acide chlorhydrique le décompose avec formation de chlorure de stibéthyle. Le chlore et le brome en déplacent l'iode. L'acide azotique réagit d'une manière analogue. L'acide sulfurique en dégage des vapeurs épaisses d'acide iodhydrique; en même temps, il se forme de l'acide sulfureux, et une certaine quantité d'iode est mise en liberté.

Cyanure de stibéthyle. — Lorsqu'on mélange exactement les solutions aqueuses de 2 équivalents de cyanure de mercure et de 1 équivalent de sulfure de stibéthyle, il se forme du sulfure de mercure et du cyanure de stibéthyle. Ce composé est soluble et reste dissous dans la liqueur filtrée qui possède toutes les réactions du cyanure de potassium; au bout de quelque temps, le cyanure de stibéthyle se décompose spontanément dans la dissolution, en fournissant des produits qui n'ont pas encore été étudiés.

Sulfure de stibéthyle. $C^{12}H^{15}SbS^2$. — Lorsqu'on fait réagir sur une couche d'eau le soufre et le stibéthyle, la combinaison se fait immédiatement avec dégagement de chaleur.

Après avoir chauffé, on sépare la dissolution aqueuse du soufre qui se trouve en excès, on l'évapore, et l'on obtient ainsi du sulfure d'éthyle en cristaux. On peut préparer cette combinaison plus rapidement, en faisant bouillir une dissolution éthérée de stibéthyle avec des fleurs de soufre lavées et séchées. La dissolution éthérée, décantée encore chaude, se prend, au bout de quelques minutes, en une masse d'aiguilles parfaitement blanches.

Le sulfure de stibéthyle est une fort belle combinaison qui se présente à l'état sec sous la forme d'une masse cristalline, volumineuse, d'un blanc d'argent, possédant une odeur désagréable et une saveur amère et sulfureuse. Il est très-soluble dans l'eau, dans l'alcool et dans l'éther bouillant, mais il se dissout difficilement dans l'éther froid. Au-dessus de 100°, il fond en un liquide transparent qui se prend en une masse cristalline après le refroidissement. Le potassium le réduit en dégageant des vapeurs de stibéthyle qui s'enflamment à l'air.

La dissolution aqueuse du sulfure de stibéthyle précipite tous les sels métalliques en formant des sulfures. Les acides étendus en dégagent de l'hydrogène sulfuré. En un mot, cette combinaison a une analogie frappante de propriétés avec les sulfures de potassium ou de sodium.

Le sélénium se combine avec le stibéthyle et forme un *séléniure de stibéthyle*, analogue au sulfure.

Azotate d'oxyde de stibéthyle. $C^{12}H^{15}SbO^2,2AzO^5$. — On obtient l'azotate d'oxyde de stibéthyle en dissolvant l'oxyde de stibéthyle, ou le stibéthyle lui-même, dans l'acide azotique étendu. Le stibéthyle se dissout, du reste, dans l'acide azotique étendu, comme le ferait un métal, en dégageant continuellement des bulles de gaz bioxyde d'azote. Ordinairement, cette oxydation ne se fait pas sans qu'il se forme une petite quantité d'acide antimonique qu'il est nécessaire de séparer par filtration. Il suffit d'évaporer doucement la liqueur, pour obtenir des cristaux d'azotate d'oxyde de stibéthyle, peu soluble dans une eau mère renfermant de l'acide azotique. Pour purifier ces cristaux, on les redissout dans une petite quantité d'eau, et l'on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée. On obtient alors de beaux cristaux rhomboïdaux qui se dissolvent facilement dans l'eau, plus difficilement dans l'alcool et très-peu dans l'éther. Les dissolutions ont une réaction acide et une saveur amère. Le sel desséché fond à 62°,5 en un liquide transparent qui se prend, à 50°, en une masse cristalline d'un blanc éclatant. Lorsqu'on le chauffe, il brûle avec déflagration, comme un mélange de nitre et de charbon. L'acide sulfurique concentré en sépare immédiatement l'acide azotique, et l'acide chlorhydrique le décompose en formant du chlorure de stibéthyle.

Sulfate d'oxyde de stibéthyle. $C^{12}H^{15}SbO^2,2SO^3$. — Le sulfate d'oxyde de stibéthyle peut être préparé directement, ou, par double décomposition, en traitant l'azotate de stibéthyle par le sulfate de cuivre.

Ce sel est entièrement soluble dans l'eau et ne cristallise qu'au sein de dissolutions sirupeuses en petits cristaux blancs.

Ces cristaux se ramollissent à 100° sans rien perdre de leurs poids : à une température un peu élevée, ils fondent en un liquide transparent. Ils sont inodores, amers, assez solubles dans l'alcool, presque insolubles dans l'éther. (MM. Lœwig et Schweizer.)

MM. Lœwig et Schweizer admettent que le stibéthyle se combine avec 2 équivalents d'oxygène, de soufre, de chlore, de brome, d'iode. L'iodure de stibéthyle, par exemple, renferme, d'après ces chimistes, $(C^4H^5)^3Sb,I^2$.

Il résulte des expériences de M. Merck que ces conclusions ont besoin d'être modifiées. MM. Lœwig et Schweizer ont été induits en erreur par ce fait qu'il existe des combinaisons acides du stibéthyle qui donnent à

l'analyse des résultats très-rapprochés des nombres théoriques qu'exigent les formules admises par ces chimistes. C'est ainsi que la combinaison qu'ils ont décrite sous le nom d'*iodure de stibéthyle* $(C^4H^5)^3SbI^2$, est en réalité un iodhydrate d'iodure de stibéthyle $(C^4H^5)^3SbI,HI$. On voit que ces deux formules diffèrent seulement par l'équivalent d'hydrogène, et il est bien difficile de décider, par l'analyse seule, laquelle des deux doit être préférée.

Pour résoudre cette question, M. Merck a fait les expériences suivantes :

1° Le prétendu iodure de stibéthyle est traité par l'ammoniaque. En évaporant la liqueur, on obtient d'abord des cristaux octaédriques qui renferment $Sb(C^4H^5)^3I$, et qui constituent l'iodure de stibéthyle proprement dit. Il se forme en outre de l'iodure d'ammonium.

2° Le même composé est traité par une solution éthérée de stibéthyle. Par l'évaporation de la solution, on obtient des octaèdres brillants de $(C^4H^5)^3Sb,I$, et ensuite des cristaux renfermant $(C^4H^5)^3Sb,HI$, ou $(C^4H^5)^3SbH,I$.

Ces deux expériences prouvent que le composé en question renferme $(C^4H^5)^3SbI,HI$, et que le véritable iodure de stibéthyle ne renferme que 1 équivalent d'iode. Voici, en effet, les équations qui représentent les réactions précédentes :

$$(C^4H^5)^3SbI,HI + AzH^3 = AzH^3,HI + (C^4H^5)^3SbI.$$
$$(C^4H^5)^3SbI,HI + (C^4H^5)^3Sb = (C^4H^5)^3SBH,I + (C^4H^3)^3SbI.$$

D'un autre côté, lorsqu'on ajoute de l'acide iodhydrique à une solution aqueuse d'iodure de stibtriéthyle $(C^4H^5)^3SbI$, la combinaison $(C^4H^5)^3SbI,HI$ (iodure de stibéthyle de MM. Lœwig et Schweizer) se précipite instantanément. Cette combinaison, saturée par l'oxyde de stibtriéthyle, reproduit immédiatement les cristaux de l'iodure de stibtriéthyle $(C^4H^5)^3Sb,I$.

Pour préparer l'*oxyde de stibtriéthyle* $(C^4H^5)^3Sb,O,HO$, on traite la solution aqueuse de l'iodure par l'oxyde d'argent. L'oxyde ainsi obtenu est une matière incristallisable, très-caustique, qui se dissout dans l'eau avec production de chaleur. Il précipite, comme la potasse, les solutions métalliques.

Le *sulfate d'oxyde de stibtriéthyle* $(C^4H^5)^3SbO,SO^3$, peut être obtenu par double décomposition au moyen du sulfate d'argent et de l'iodure de stibtriéthyle. Il est incristallisable et très-soluble dans l'eau.

L'*azotate d'oxyde de stibtriéthyle*, préparé par double décomposition comme le sel précédent, et évaporé sous la machine pneumatique, se prend en une masse solide rayonnée. Il renferme $(C^4H^5)^3SbO,AzO^5$.

Lorsqu'on dissout dans l'acide azotique étendu l'azotate d'oxyde de stibtriéthyle, et qu'on évapore la solution au bain-marie, il s'en sépare des gouttelettes huileuses qui cristallisent par le refroidissement. En redissolvant cette matière cristalline dans l'eau, et en abandonnant la solution

à l'évaporation spontanée, on obtient l'*azotate acide* en beaux cristaux rhomboïdaux. Il renferme $(C^4H^5)^3SbO,HO,2AzO^5$.

L'*iodure de stibtriéthyle* $(C^4H^5)^3Sb,I$ s'obtient en dissolvant l'oxyde de stibtriéthyle dans l'acide iodhydrique, ou en décomposant par l'ammoniaque l'iodhydrate d'iodure de stibtriéthyle $(C^4H^5)^3SbI,HI$. L'iodure de stibtriéthyle possède une grande tendance à cristalliser. Il forme des octaèdres ou des tétraèdres transparents, brillants, durs, anhydres, et presque inaltérables à l'air.

Le *bromure de stibtriéthyle* peut être préparé par double décomposition au moyen du sulfate d'oxyde de stibtriéthyle et du bromure de baryum. Il est cristallin.

Le *chlorure de stibtriéthyle* $(C^4H^5)^3SbCl$, peut être obtenu en mélangeant des quantités équivalentes d'iodure de stibtriéthyle et de bichlorure de mercure. Le chlorure de stibtriéthyle ainsi obtenu est une substance très-soluble dans l'eau, qui ne cristallise que dans des dissolutions très-concentrées sous la forme d'une masse solide, blanche, rayonnée et très-déliquescente. Lorsqu'on mélange sa solution aqueuse avec de l'acide chlorhydrique, il se sépare un liquide oléagineux qui constitue le sel acide $(C^4H^5)^3SbCl,HCl$.

Une solution alcoolique d'oxyde de stibtriéthyle, saturée par l'hydrogène sulfuré et abandonnée ensuite à l'évaporation spontanée, laisse déposer de beaux cristaux dont les propriétés se confondent avec celles du sulfure de stibéthyle décrit par MM. Lœwig et Schweizer. Ils constituent probablement le *sulfhydrate de sulfure de stibtriéthyle* $(C^4H^5)^3SbS,HS$.

(M. Merck.)

STIBÉTHYLIUM.

Lorsqu'on chauffe au bain-marie et sous une couche d'eau un mélange de volumes égaux d'iodure d'éthyle et de stibéthyle, la combinaison des deux corps se fait au bout de deux ou trois heures, et l'on obtient une solution aqueuse d'iodure de stibéthylium. Évaporée lentement au bain-marie, cette solution laisse déposer des prismes blancs qui renferment $Sb(C^4H^5)^4,I + 3HO$ et qui constituent l'iodure de stibéthylium.

Une partie de ce sel se dépose quelquefois, par l'évaporation de la solution chaude, en amas mamelonnés, renfermant moins d'eau de cristallisation $2[Sb(C^4H^5)^4,I] + 3HO$.

Par l'évaporation spontanée, l'iodure de stibéthylium forme des prismes hexagonaux, volumineux et transparents : 100 parties d'eau à 20° dissolvent 19,02 parties de ce sel.

Lorsqu'on ajoute du bichlorure de mercure à une solution aqueuse d'iodure de stibéthylium, on obtient un précipité blanc qui, à une douce chaleur, se transforme en un liquide oléagineux. Ce liquide est une combinaison de l'iodure de stibéthylium avec l'iodure de mercure, renfermant $3HgI + Sb(C^4H^5)^4,I$.

L'iodure de mercure précipité se combine même directement avec l'iodure de stibéthylium.

L'*oxyde de stibéthylium* s'obtient en décomposant une solution d'iodure de stibéthylium par l'oxyde d'argent récemment précipité. La liqueur filtrée renferme en dissolution une trace d'argent qu'il faut précipiter par l'acide chlorhydrique. La solution concentrée, étant évaporée dans le vide, laisse un liquide incolore, épais et oléagineux, qui paraît constituer un *hydrate d'oxyde de stibéthylium*. Comme toutes les bases antimoniées, l'oxyde de stibéthylium est une substance très-caustique, qui se comporte généralement avec les dissolutions métalliques, comme la potasse elle-même.

On peut obtenir le *chlorure de stibéthylium* en saturant directement l'oxyde de stibéthylium par l'acide chlorhydrique. On peut encore préparer cette combinaison en décomposant 4 équivalents d'iodure de stibéthylium par 3 équivalents de bichlorure de mercure. Il se forme 3 équivalents de chlorure de stibéthylium qui restent en dissolution, tandis que la combinaison de 1 équivalent d'iodure de stibéthylium avec 3 équivalents d'iodure de mercure se précipite. Lorsqu'on évapore dans le vide une solution concentrée de chlorure de stibéthylium, on obtient ce sel cristallisé en belles aiguilles. Il renferme, à l'état sec, $Sb(C^4H^5)^4,Cl$.

Le chlorure de stibéthylium forme avec le bichlorure de mercure deux combinaisons. L'une d'elles renferme 3 équivalents de bichlorure de mercure pour 1 équivalent de chlorure de stibéthylium ; elle cristallise en lamelles incolores, solubles dans l'eau et dans l'alcool ; l'autre est une poudre, peu soluble dans l'eau, renfermant $3HgCl + 2[Sb(C^4H^5)^4,Cl]$.

Le chlorure de stibéthylium forme avec le bichlorure de platine, un sel double que l'on obtient en beaux cristaux jaunes, assez solubles dans l'eau et dans l'alcool et inaltérables à l'air. Sa composition est exprimée par la formule $3(PtCl^2) + 2[Sb(C^4H^5)^4,Cl]$.

Le *bromure de stibéthylium*, $Sb(C^4H^5)^4,Br$, que l'on prépare en saturant l'oxyde par l'acide bromhydrique, cristallise en aiguilles blanches par l'évaporation de sa solution aqueuse.

Le *sulfate d'oxyde de stibéthylium*, $Sb(C^4H^5)^4O,SO^3$, qui peut être préparé par double décomposition au moyen du sulfate d'argent et de l'iodure de stibéthylium, se sépare en petits cristaux durs et anhydres de sa solution aqueuse évaporée sous le vide de la machine pneumatique.

L'*azotate d'oxyde de stibéthylium* s'obtient de même par double décomposition avec l'azotate d'argent et l'iodure de stibéthylium. Par l'évaporation dans le vide de sa dissolution concentrée, ce sel cristallise en belles et longues aiguilles incolores. Sa composition est exprimée par la formule $Sb(C^4H^5)^4O,AzO^5$.

L'oxyde de stibéthylium forme des combinaisons avec les acides carbonique, formique, acétique, succinique, tartrique et racémique.

STIBMÉTHYLE.

L'existence du stibéthyle, obtenu par MM. Lœwig et Schweizer, faisait prévoir la possibilité d'obtenir un composé analogue dans la série du méthyle. Ce composé, le stibméthyle, a été préparé par M. Landolt.

Pour préparer le stibméthyle, on se sert d'un procédé et d'un appareil semblables à ceux que MM. Lœwig et Schweizer ont employés pour la préparation du stibéthyle. L'iodure de méthyle pur et anhydre est distillé dans un petit ballon, avec un mélange d'antimoniure de potassium et de sable quartzeux. Au moment du contact, il se manifeste ordinairement une réaction très-vive, par suite de laquelle l'excès d'iodure de méthyle se volatilise. Le stibméthyle passe à la distillation, lorsqu'on chauffe le ballon.

Le stibméthyle est un liquide incolore, dense et doué d'une odeur particulière. Il est insoluble dans l'eau, et se dissout difficilement dans l'alcool et facilement dans l'éther. Au contact de l'air, il répand des vapeurs blanches abondantes, s'enflamme ensuite, et brûle avec une flamme blanche, en laissant séparer de l'antimoine métallique.

Comme le stibéthyle, il se combine avec 2 équivalents d'oxygène pour former un oxyde saturant 2 équivalents d'acide. Il forme avec 2 équivalents de soufre, de chlore, de brôme, d'iode, des combinaisons analogues, par leur constitution et leurs propriétés, avec les combinaisons correspondantes du stibéthyle.

Lorsque, dans la préparation du stibméthyle, on recueille dans le même ballon l'iodure de méthyle, qui passe d'abord, et le stibméthyle, qui se volatilise ensuite, on observe une légère ébullition, et le mélange liquide se prend, au bout de quelque temps, en une masse cristalline, parfaitement blanche.

L'examen de ces cristaux a fait voir qu'ils n'appartiennent pas à la série du stibméthyle, mais que leur composition est représentée par la formule $Sb(C^2H^3)^4,I$.

Cette combinaison a reçu le nom d'*iodure de stibméthylium*.

Le stibméthylium possède tous les caractères d'un radical organique. Il se combine avec l'oxygène, le soufre, le chlore, l'iode, etc., pour former des composés qui ont la plus grande analogie avec les combinaisons correspondantes du potassium et de l'ammonium.

Nous avons dit que le stibméthylium apparaissait comme un des produits de la préparation du stibméthyle. Si, en effet, dans la préparation du stibméthyle, on recueille dans le récipient l'iodure de méthyle, qui passe d'abord, puis le stibméthyle, qui distille lorsqu'on chauffe le ballon dans lequel a lieu la réaction, ces deux composés forment d'abord, dans le récipient, deux couches distinctes, mais finissent par se combiner pour former une masse blanche, cristalline, d'iodure de stibméthylium.

On la dissout dans l'eau, et, après avoir séparé l'iodure de méthyle, qui se trouve ordinairement en excès, on fait évaporer lentement la solution au bain-marie. L'iodure de stibméthylium cristallise en grands et beaux cristaux.

M. Landolt a essayé d'isoler le radical stibméthylium en faisant réagir, à l'abri du contact de l'air, l'iodure de stibméthylium, finement pulvérisé, sur l'antimoniure de potassium. Par la distillation du mélange, il a obtenu, indépendamment d'un peu d'eau, un liquide jaunâtre et oléagineux, qui avait beaucoup d'analogie avec le stibméthyle $Sb(C^2H^3)^3$, mais qui s'est formé en si petite quantité, qu'il a été impossible d'établir sa composition par l'analyse.

Oxyde de stibméthylium. $Sb(C^2H^3)^4O$. — Lorsqu'on traite une solution aqueuse d'iodure de stibméthylium par un excès d'oxyde d'argent récemment précipité, il se forme immédiatement de l'iodure d'argent, et il reste de l'oxyde de stibméthylium en dissolution. Par l'évaporation dans le vide de la solution filtrée, on obtient une masse blanche, cristalline, d'hydrate d'oxyde de stibméthylium. Ce corps possède une grande analogie avec la potasse caustique. Comme cette base, il ramollit l'épiderme, et tombe en déliquescence, lorsqu'il est exposé à l'air, en attirant de l'eau et de l'acide carbonique; il est insoluble dans l'éther. L'oxyde de stibméthylium paraît être un peu volatil, car, lorsqu'on approche de sa solution aqueuse une baguette imprégnée d'acide chlorhydrique, il se forme des vapeurs blanches. Chauffé dans un tube bouché, il se décompose en dégageant des vapeurs qui s'enflamment à l'air ; lorsqu'on le chauffe très-doucement, il se sublime en partie.

La solution aqueuse d'oxyde de stibméthylium déplace à froid l'ammoniaque des sels ammoniacaux. Elle se comporte, exactement comme la potasse, avec les solutions des sels de baryte, de strontiane, de chaux, de magnésie, d'alumine, de chrôme, de fer, de manganèse, de cobalt, de zinc, d'étain, de plomb, de cuivre, d'argent, de mercure et avec le chlorure de platine.

Lorsqu'on la fait bouillir avec du soufre, on obtient une liqueur colorée en jaune, dans laquelle les acides étendus déterminent un précipité de soufre et un dégagement d'hydrogène sulfuré.

Lorsqu'on y ajoute de l'iode par petites portions, ce corps disparaît par l'agitation, et il se forme une solution incolore qui donne, par l'évaporation, des cristaux d'iodure de stibméthylium. En même temps, il se sépare une petite quantité d'un corps huileux, noir et épais, qui ressemble à l'iode fondu, et dont la véritable nature n'a pas été déterminée.

Chlorure de stibméthylium. $Sb(C^2H^3)^4Cl$. — Le chlorure de stibméthylium, préparé en décomposant une solution d'iodure de stibméthylium par une solution chaude de chlorure de mercure, cristallise

en tables hexagonales incolores. Il est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool et presque insoluble dans l'éther. Sa saveur est amère et salée. Chauffé dans un tube, ce corps se décompose, en émettant des vapeurs blanches qui s'enflamment à l'air. Le chlorure de stibméthylium paraît former, comme le sel ammoniac, des combinaisons doubles avec les sels de magnésie. L'acide sulfurique concentré en dégage de l'acide chlorhydrique.

Le chlorure de stibméthylium forme avec le chlorure de platine un précipité jaune cristallin, soluble dans l'eau bouillante et se déposant de cette dissolution sous la forme de petits cristaux d'un jaune orangé.

Sous le rapport de la solubilité dans l'eau, ce sel double se trouve placé entre le chlorure double de platine et de potassium et le chlorure double de platine et de sodium. Il a pour formule $Sb(C^2H^3)^4Cl,PtCl^2$.

Bromure de stibméthylium. $Sb(C^2H^3)^4Br$. — Le bromure de stibméthylium se produit en décomposant une solution d'iodure de stibméthylium par une solution chaude de bromure de mercure. Il se précipite de l'iodure de mercure. Par l'évaporation de la liqueur filtrée, on obtient un beau sel, très-soluble dans l'eau et dans l'alcool, insoluble dans l'éther, qui se comporte, avec les réactifs, comme le bromure de potassium.

Iodure de stibméthylium. — Ce composé, dont la préparation a été indiquée précédemment, cristallise en belles tables hexagonales, dont les faces latérales se coupent sous un angle de 120°. Ces cristaux, qui sont ordinairement superposés comme les marches d'un escalier, renferment de l'eau d'interposition et décrépitent par l'action de la chaleur. Ils sont très-solubles dans l'eau et dans l'alcool. Une partie d'iodure de stibméthylium se dissout dans 3,3 parties d'eau à 23°. Sa saveur est salée, avec un arrière-goût amer. Chauffé dans un tube bouché, il commence par se réduire en poudre et se décompose à 120°, en émettant des vapeurs blanches qui se condensent en partie, tandis qu'une autre partie s'enflamme à la sortie du tube.

Avec l'acide chlorhydrique, le chlore, le brôme, l'acide azotique et l'acide sulfurique, l'iodure de stibméthylium se comporte exactement comme l'iodure de potassium. La dissolution aqueuse d'iodure de stibméthylium dissout l'iodure jaune de mercure. Lorsqu'on la fait bouillir avec l'iodure rouge de mercure, celui-ci passe, avant de se dissoudre, à la modification jaune. Par le refroidissement du liquide, l'iodure jaune se sépare de nouveau.

Lorsqu'on soumet à l'action de la pile une solution aqueuse d'iodure de stibméthylium, ce sel est décomposé. Au pôle négatif, il se sépare de l'iode et une petite quantité d'oxygène, tandis que, au pôle positif, il se dégage un volume considérable d'un gaz renfermant de l'antimoine

et possédant une odeur de stibméthyle. En même temps, la solution se trouble et prend une réaction alcaline.

Si l'on étend sur du papier à filtrer un mélange d'empois et d'iodure de stibméthylium, ce papier est au moins aussi sensible à l'action de l'ozone que celui qui est préparé avec l'iodure de potassium.

La solution d'iodure de stibméthylium est décomposée, avec de petites explosions et avec dégagement de lumière, par un amalgame de sodium; une certaine quantité d'antimoine métallique est mise en liberté.

Cyanure de stibméthylium. — Lorsqu'on ajoute une solution de cyanure de mercure à une solution d'iodure de stibméthylium, on obtient un précipité jaunâtre, qui renferme probablement de l'iodure de mercure, et qui se dissout au bout de quelque temps dans la liqueur.

Par l'évaporation, on obtient des cristaux durs et brillants, qui sont probablement une combinaison d'iodure de mercure et de cyanure de stibméthylium.

Monosulfure de stibméthylium. $Sb(C^2H^3)^4S$. — Pour préparer ce composé, on emploie une solution aqueuse ou alcoolique d'oxyde de stibméthylium que l'on divise en deux parties égales. On sature une des parties par l'hydrogène sulfuré et l'on y ajoute l'autre. Par l'évaporation du liquide, à l'abri du contact de l'air, on obtient une poudre verte, amorphe, de sulfure de stibméthylium. Ce composé, qui répand une forte odeur de mercaptan, est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Il est insoluble dans l'éther. Ses solutions incolores précipitent en noir par l'azotate d'argent. Lorsqu'on les distille, il passe une certaine quantité de sulfure de stibméthylium. Chauffé à l'état sec dans un tube, ce corps fond et se décompose ensuite, en dégageant des vapeurs spontanément inflammables.

Exposé à l'air, il s'oxyde rapidement, en formant une poudre jaune, qui devient blanche peu à peu, et ne se dissout plus complétement dans l'eau.

Azotate d'oxyde de stibméthylium. $Sb(C^2H^3)^4O,AzO^5$. — Pour préparer l'azotate d'oxyde de stibméthylium, on décompose exactement l'iodure de stibméthylium par une solution d'azotate d'argent. Après l'évaporation de la liqueur filtrée, on obtient l'azotate d'oxyde de stibméthylium sous la forme de cristaux anhydres, solubles dans l'eau et dans l'alcool, doués d'une saveur amère. Lorsqu'on le chauffe, ce sel commence à émettre des vapeurs blanches, spontanément inflammables; puis il se décompose avec une sorte d'explosion et avec un dégagement de lumière.

Sulfate neutre d'oxyde de stibméthylium. $Sb(C^2H^4)^4O,SO^3$. — Le sulfate neutre d'oxyde de stibméthylium se produit, par double décomposition, au moyen du sulfate d'argent et de l'iodure de stibméthylium.

Par l'évaporation du liquide filtré, on obtient des cristaux, incolores et inaltérables à l'air, de sulfate neutre d'oxyde de stibméthylium.

Ces cristaux, chauffés à 100°, perdent 15,4 pour 100, c'est-à-dire 5 équivalents d'eau. A 150°, ils fondent, et, à 180°, ils se décomposent rapidement, avec dégagement de lumière.

Le sulfate d'oxyde de stibméthylium est très-soluble dans l'eau et dans l'alcool. Lorsqu'on arrose d'eau le sel anhydre, il s'échauffe considérablement.

Bisulfate d'oxyde de stibméthylium. — Le bisulfate d'oxyde de stibméthylium se prépare en ajoutant à une solution aqueuse de sulfate neutre d'oxyde de stibméthylium une quantité d'acide sulfurique égale à celle qu'il renferme déjà. Purifié par plusieurs cristallisations, ce sel forme des cristaux durs et transparents, parmi lesquels on rencontre des tables quadrilatères, dont les angles sont tronqués obliquement. Il se dissout facilement dans l'eau, difficilement dans l'alcool et est presque insoluble dans l'éther. Sa saveur est acide et amère.

(M. LANDOLT.)

STIBAMYLES.

En faisant réagir l'iodure d'amyle sur l'antimoniure de potassium, on peut obtenir des combinaisons analogues au stibéthyle découvert par MM. Lœwig et Schweizer. Les stibamyles ainsi obtenus sont au nombre de deux : le *stibtriamyle* $Sb(C^{10}H^{11})^3$, et le *stibdiamyle* $Sb(C^{10}H^{11})^2$.

STIBTRIAMYLE. $Sb(C^{10}H^{11})^3$.

Le stibtriamyle s'obtient en faisant réagir, dans de petits ballons, de l'iodure d'amyle sur un mélange d'antimoniure de potassium et de sable. En chauffant doucement, on détermine la réaction. Après avoir distillé l'excès d'iodure d'amyle, on laisse refroidir les ballons et l'on épuise le résidu par l'éther; les solutions éthérées sont introduites dans un grand ballon rempli d'acide carbonique, mélangées avec un peu d'eau et soumises à la distillation. Le *stibtriamyle* reste sous l'eau. Il se présente sous la forme d'un liquide jaunâtre, transparent, un peu visqueux à la température ordinaire, mobile à une température plus élevée. Au contact de l'air, il répand des fumées blanches, abondantes, sans s'enflammer; il charbonne instantanément le papier. Il possède une odeur aromatique, une saveur amère, un peu métallique et très-persistante. Il est insoluble dans l'eau et peu soluble dans l'alcool; mais il se dissout facilement dans l'éther. A 17°, sa densité est de 1,1333.

Chauffé avec de l'iodure d'amyle dans un tube fermé, le stibtriamyle ne se combine pas avec cet éther. La combinaison amylique, correspondant à l'iodure de stibméthylium, ne se forme donc pas dans cette circonstance.

Le stibtriamyle se combine avec 2 équivalents d'oxygène, de soufre, de chlore, etc.

Lorsqu'on laisse évaporer lentement à l'air une solution éthérée de stibtriamyle, il se forme une masse jaunâtre, résineuse, qui représente l'*oxyde de stibtriamyle*, $Sb(C^{10}H^{11})^3O^2$.

On peut obtenir le *chlorure de stibtriamyle*, $Sb(C^{10}H^{11})^3Cl^2$, en dissolvant l'oxyde dans l'acide chlorhydrique. Ce chlorure est liquide et visqueux, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther.

L'*iodure de stibtriamyle*, $Sb(C^{10}H^{11})^3I^2$, peut être obtenu en dissolvant l'oxyde dans l'acide iodhydrique, ou en saturant le radical par l'iode.

Le *bromure de stibtriamyle*, $Sb(C^{10}H^{11})^3Br$, se prépare comme l'iodure.

Lorsqu'on traite le chlorure ou l'iodure de stibtriamyle par une solution alcoolique d'azotate d'argent et qu'on filtre, il se sépare du liquide alcoolique filtré une huile rouge. La solution décantée fournit, par l'évaporation, des cristaux blancs et soyeux, groupés en étoiles. Ces cristaux constituent l'*azotate d'oxyde de stibtriamyle*. Pour les purifier, on les fait cristalliser de nouveau dans l'alcool. Ils sont insolubles dans l'eau et dans l'éther, et se dissolvent parfaitement dans l'alcool étendu. Ils renferment $Sb(C^{10}H^{11})^3O^2,2AzO^5$.

Le *sulfate d'oxyde de stibtriamyle*, qu'on obtient par double décomposition, comme l'azotate, ne cristallise pas.

Le stibtriamyle, exposé à l'air, laisse déposer une poudre blanche, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther. Cette substance paraît être une combinaison d'oxyde de stibtriamyle avec l'oxyde d'antimoine. Lorsqu'on la traite par l'hydrogène sulfuré, elle se colore en jaune orangé et se transforme en sulfure double $Sb(C^{10}H^{11})^3S^2 + 2SbS^3$.

STIBDIAMYLE. $Sb(C^{10}H^{11})^2$.

Le stibdiamyle se forme lorsqu'on distille à une température élevée le produit de la réaction de l'iodure d'amyle sur l'antimoniure de potassium, après avoir préalablement distillé l'excès de l'iodure d'amyle. Le produit de la distillation laisse échapper un gaz antimonié combustible, lorsqu'on le chauffe à 80°. Le résidu est du *stibdiamyle*.

Le stibdiamyle impur peut être transformé en oxyde pur de la manière suivante : on le sature par une solution alcoolique de brôme ; on précipite par l'eau le bromure formé ; on le décompose par de l'oxyde d'argent délayé dans l'alcool, et l'on précipite de nouveau par l'eau la solution alcoolique filtrée. L'alcool amylique, qui est souvent mélangé au radical, reste en solution dans les liqueurs spiritueuses faibles qui résultent de cette double précipitation par l'eau.

Le stibdiamyle forme un liquide d'un vert jaunâtre, assez mobile, d'une odeur aromatique particulière et d'une saveur amère. Il ne fume pas à l'air. Allumé, il brûle avec une flamme très-éclairante, en émettant des vapeurs blanches. Chauffé dans l'oxygène, il détone avec vio-

lence. Il est insoluble dans l'eau, et tombe au fond de ce liquide ; on peut le mélanger en toutes proportions avec l'alcool et l'éther. L'acide azotique concentré l'attaque énergiquement. Exposé à l'air, le stibdiamyle se transforme en *oxyde de stibdiamyle*, mais attire en même temps l'acide carbonique. Le *carbonate de stibdiamyle* ainsi formé constitue une masse visqueuse ; soluble dans l'éther et dans l'alcool. Il renferme $Sb(C^{10}H^{11})^2O,CO^2$.

COMBINAISONS DU MERCURE AVEC L'ÉTHYLE ET LE MÉTHYLE.

MERCURÉTHYLE. C^4H^5Hg.

Lorsqu'on ajoute peu à peu du bichlorure de mercure bien sec à du zinc-éthyle, le zinc et le mercure se remplacent mutuellement, et si l'on distille, il passe, à la distillation, du mercuréthyle que l'on recueille dans le récipient sous la forme d'un liquide pesant, incolore, presque sans odeur.

Le mercuréthyle se produit aussi par l'action du zincéthyle sur le protochlorure de mercure : dans cette préparation, une certaine quantité de mercure devient libre.

Il prend encore naissance dans la réaction suivante : si, dans un vase préalablement rempli d'acide carbonique, on ajoute par petites portions de l'iodure de mercuroséthyle à du zincéthyle, ce dernier se dissout et il se sépare de l'iodure de zinc ; en distillant la masse qui résulte de cette réaction, en lavant et en rectifiant le liquide distillé, on obtient du mercuréthyle.

Le mercuréthyle bout entre 158° et 160°. Sa pesanteur spécifique est de 2,444 : il est légèrement inflammable et brûle avec une flamme brillante, un peu fumeuse, qui contient des vapeurs de mercure ; il est presque insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool. (M. Buckton.)

Lorsqu'on chauffe doucement le mercuréthyle avec de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique, il se dégage de l'hydrure d'éthyle et il se forme un composé de mercuroséthyle. Cette réaction est exprimée par l'équation suivante :

$$4(C^4H^5Hg) + 2SO^3,HO = 2[SO^3,(C^4H^5Hg^2)O] + 2(C^4H^5H).$$

Le mercuréthyle s'enflamme dans une atmosphère de chlore et est presque entièrement détruit. Lorsqu'on le mélange lentement sous l'eau avec de l'iode ou avec du brôme, il se forme de l'iodure ou du bromure d'éthyle et du bromure de mercuroséthyle, conformément à l'équation :

$$2(C^4H^5Hg) + 2Br = C^4H^5Hg^2Br + C^4H^5Br.$$

Le sodium décompose lentement à la température ordinaire le mercuréthyle en formant une masse grise, spongieuse, spontanément inflammable et explosible. Lorsqu'on chauffe doucement le mélange de sodium

et de mercuréthyle, il se dégage des torrents de gaz, formés d'un mélange d'éthylène et d'hydrure d'éthyle. (M. Buckton.)

MERCUROSÉTHYLE. $C^4H^5Hg^2$.

Lorsqu'on expose à la lumière diffuse un mélange d'iodure d'éthyle et de mercure, il se forme, au bout de quelques semaines, une quantité considérable de cristaux incolores d'iodure de mercuroséthyle. Ces cristaux se dissolvent à chaud dans un mélange d'alcool et d'éther, et cristallisent par le refroidissement en lamelles irisées. Ils possèdent une odeur fort désagréable et très-tenace. Ils se subliment lentement à 100°, fondent à une température plus élevée, et distillent ensuite sans se décomposer, même lorsqu'on les chauffe brusquement. A la lumière solaire, ils se colorent en jaune, puis en rouge, et se transforment en iodure de mercure. Ils se dissolvent à peine dans l'eau, et difficilement dans l'alcool et dans l'éther. L'ammoniaque et la potasse les dissolvent à chaud, et les laisse déposer de nouveau par le refroidissement : la potasse paraît les décomposer partiellement.

Lorsqu'on traite une solution alcoolique de ces cristaux par l'azotate d'argent, il se sépare de l'iodure d'argent. La liqueur filtrée, évaporée au bain-marie, donne des prismes incolores d'azotate d'oxyde de mercuroséthyle. Ce sel se dissout facilement dans l'eau et moins bien dans l'alcool. Sa solution aqueuse est neutre; lorsqu'on y ajoute de l'acide chlorhydrique ou un chlorure, il s'en précipite du chlorure de mercuroséthyle sous la forme de gouttelettes oléagineuses. (M. Streckër.)

Nous rappellerons ici que la décomposition des combinaisons du mercuréthyle donne, dans beaucoup de cas, naissance à des combinaisons de mercuroséthyle.

COMBINAISONS DE MERCUROSÉTHYLE.

Le *chlorure de mercuroséthyle*, $(C^4H^5)Hg^2,Cl$, forme des lames d'un blanc d'argent, qui ne se dissolvent que difficilement dans l'alcool froid, mais se dissolvent abondamment dans l'alcool bouillant. Ces cristaux sont peu solubles dans l'éther, presque insolubles dans l'eau : ils se subliment à une température de 140° sans passer préalablement par l'état de fusion : ils se volatilisent, à la température ordinaire, au contact de l'air. Chauffés au bain-marie, ils fondent en un liquide clair, huileux, qui se volatilise sans laisser de résidu.

Le *bromure de mercuroséthyle*, $(C^4H^5)Hg^2,Br$, qui s'obtient de la même manière que le chlorure de mercuroséthyle, possède avec ce dernier une grande ressemblance. Il peut se produire en mélangeant l'hydrate d'oxyde de mercuréthyle avec de l'acide bromhydrique, ou bien en ajoutant à une dissolution alcoolique d'hydrate d'oxyde de mercuroséthyle une dissolution alcoolique de brôme jusqu'à ce que la couleur du brôme ne disparaisse plus; dans ce dernier cas, il se forme en même temps du bromate d'oxyde de mercuroséthyle.

Si l'on ajoute à une dissolution alcoolique d'hydrate d'oxyde de mercuroséthyle une dissolution alcoolique d'iode jusqu'à ce que la couleur de l'iode ne disparaisse plus, on obtient, en employant une liqueur chaude étendue, de belles lames blanches d'*iodure de mercuroséthyle* $(C^4H^5)Hg^2,I$, qui se comportent entièrement comme celles de chlorure et de bromure de mercuroséthyle, mais prennent au bout de quelque temps une coloration légèrement jaunâtre.

Le sulfure d'ammonium produit, dans une dissolution alcoolique de chlorure de mercuroséthyle, du *sulfure de mercuroséthyle* $(C^4H^5)Hg^2,S$, qui se dépose sous la forme d'un précipité pulvérulent, blanc jaunâtre, qui se dissout facilement dans l'éther, dans l'alcool, ainsi que dans le sulfure d'ammonium : par l'évaporation de la dissolution alcoolique, le sulfure de mercuroséthyle se décompose et il se sépare du sulfure de mercure; par l'évaporation de la dissolution éthérée, la combinaison s'obtient à l'état cristallin, et il ne se sépare qu'une petite quantité de sulfure de mercure.

Lorsqu'on mélange des dissolutions alcooliques de bismuthéthyle et de cyanure de mercure, la liqueur reste claire et prend une odeur repoussante particulière; au bout de quelque temps, il se dépose de l'hydrate d'oxyde de bismuth, et la liqueur, d'une odeur pénétrante, qui surnage l'oxyde de bismuth, ne donne par l'évaporation que du cyanure de mercure. La dissolution alcoolique d'hydrate d'oxyde de mercuroséthyle, saturée par l'acide cyanhydrique concentré, laisse au contraire séparer au bout de quelque temps du *cyanure de mercuroséthyle* à l'état cristallin.

Le cyanure de mercuroséthyle ainsi obtenu est très-volatil : il paraît être très-toxique; il est soluble dans l'alcool et dans l'éther.

En agitant avec de l'oxyde d'argent récemment précipité et lavé avec de l'alcool, une dissolution de chlorure de mercuroséthyle dans l'alcool bouillant, en filtrant, en séparant par la distillation l'alcool de la liqueur filtrée et en desséchant le résidu dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique, on obtient de l'*hydrate d'oxyde de mercuroséthyle* sous la forme d'un liquide huileux, presque incolore, qui se dissout facilement dans l'eau et dans l'alcool. Il possède une saveur très-caustique : il est gras au toucher et brûle la peau en y déterminant une production d'ampoule. Il agit comme une base forte, sépare l'ammoniaque, ainsi que l'alumine et les oxydes terreux, de leurs combinaisons salines. Lorsqu'on le met en contact avec du zinc métallique, ce dernier s'amalgame et la liqueur contient du zincéthyle.

L'*azotate d'oxyde de mercuroséthyle*, $(C^4H^5)Hg^2O,AzO^5$, s'obtient par la saturation de la base au moyen de l'acide azotique, et reste, après l'évaporation de la dissolution, sous la forme d'un liquide huileux qui s'épaissit en une masse butyreuse.

Cette masse butyreuse est soluble dans l'eau et dans l'alcool, et brûle, par l'action de la chaleur, avec une faible détonation.

Le *sulfate d'oxyde de mercuroséthyle*, $(C^4H^5)Hg^2O,SO^3$, produit par la décomposition du chlorure au moyen du sulfate d'argent et l'évaporation de la liqueur filtrée, cristallise en lames d'un blanc d'argent.

Le *phosphate d'oxyde de mercuroséthyle*, qui se forme en faisant digérer du phosphate d'argent $3AgO,PhO^5$ avec une dissolution alcoolique de chlorure de mercuroséthyle, en concentrant à une température peu élevée la liqueur filtrée, en traitant par l'eau le résidu sirupeux et en évaporant dans le vide la dissolution aqueuse, se présente sous l'aspect d'une masse visqueuse, transparente.

L'*oxalate*, l'*acétate* et le *carbonate d'oxyde de mercuroséthyle* sont cristallisables. Ce dernier, cependant, cristallise bien plus difficilement que les deux autres. (M. DUNHAUPT.)

MERCUROMÉTHYLE. C^2H^3Hg.

Le mercurométhyle se produit dans des circonstances semblables à celles dans lesquelles le mercuréthyle prend naissance.

Le mercurométhyle est liquide, incolore : il est doué d'un pouvoir réfringent très-fort; il est presque insoluble dans l'eau, mais il se dissout dans l'éther et dans l'alcool; il possède une odeur faible, assez douce; il est inflammable et brûle avec une flamme brillante, contenant des vapeurs mercurielles; il bout entre 93° et 96°; sa pesanteur spécifique est de 3,069; sa densité de vapeur est de 8,29.

Le mercurométhyle ne se combine pas avec l'oxygène, le chlore et les éléments électro-négatifs. Lorsqu'on le soumet à l'action du brôme ou de l'iode, il se dégage du gaz méthyle, et il se produit du bromure et de l'iodure de mercurosométhyle; par l'action de l'acide sulfurique ou de l'acide chlorhydrique concentrés sur le mercurométhyle, il se produit du sulfate d'oxyde de mercurosométhyle ou du chlorure de mercurosométhyle, et il se dégage du gaz des marais.

Le mercurométhyle forme avec le bichlorure d'étain une combinaison cristalline qui est décomposée par l'eau; il se produit du chlorure de mercurosométhyle et un sel d'étain soluble. (M. BUCKTON.)

MERCUROSOMÉTHYLE. $C^2H^3Hg^2$.

Lorsqu'on expose, pendant plusieurs jours, à la lumière solaire, de l'iodure de méthyle en contact avec du mercure, on voit le volume du métal diminuer sensiblement, et des cristaux incolores se déposer sur les parois du vase. Lorsque l'action de la lumière a été prolongée pendant une semaine, le liquide tout entier se prend en une masse cristalline, incolore. Lorsqu'on traite ces cristaux par l'éther, ils se dissolvent et peuvent être séparés ainsi très-facilement de l'excès de mercure et de l'iodure de mercure formé en même temps. Par l'évaporation spontanée de la liqueur éthérée, on obtient une masse de petites paillettes cristallines, d'iodure de mercurosométhyle.

L'*iodure de mercurosométhyle*, $C^2H^3H^2gI$, est un corps blanc, solide, cristallisant en petites paillettes nacrées, insolubles dans l'eau, assez solubles dans l'alcool, très-solubles dans l'éther et dans l'iodure de méthyle; quoique peu volatil, il dégage, à la température ordinaire, une odeur faible, mais désagréable. Après avoir été inspirée, sa vapeur laisse à l'arrière-bouche une saveur nauséeuse qui persiste pendant plusieurs jours. A 100°, les cristaux se volatilisent rapidement dans un courant d'air. A 143°, ils fondent, et la matière fondue se sublime en paillettes très-minces et très-brillantes.

Par l'action des alcalis fixes et de l'ammoniaque, l'iodure de mercurosométhyle se transforme en *oxyde de mercurosométhyle*, soluble dans un excès de ces réactifs. Le sulfhydrate d'ammoniaque précipite de ces solutions alcalines du *sulfure de mercurosométhyle* sous la forme d'un précipité floconneux, de couleur jaunâtre.

L'*azotate d'oxyde de mercurosométhyle* peut être obtenu en traitant une solution d'iodure de mercurosométhyle par l'azotate d'argent. Ce sel, très-soluble dans l'eau et très-peu soluble dans l'alcool, cristallise en paillettes nacrées, fusibles à 100°. L'acide chlorhydrique en précipite des paillettes nacrées de *chlorure de mercurosométhyle*.

FIN DU CINQUIÈME VOLUME.

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE TOME CINQUIÈME.

Pages.

MATIÈRES SUCRÉES. 1

PREMIÈRE CLASSE 2

SUCRE DE CANNE 2

SUCRATES 6

Sucrate de potasse 6
Sucrate de soude 6
Sucrate de baryte 6
Sucrate de chaux 6
Sucrate double de cuivre et de chaux 8
Sucrate de plomb 9

SUCRE INTERVERTI 10

ACTION DE LA CHALEUR SUR LE SUCRE 11

Lévulosane 11
Caramel 12
Caramélan 12
Caramélate de baryte 12
Assamare 12
Caramélane 13
Caramélène 14
Caraméline 14

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LE SUCRE 14

Acide oxalhydrique, oxysaccharique ou saccharique 14
Oxysaccharates 15
Oxysaccharate de potasse 15
Bioxysaccharate de potasse 15
Oxysaccharates de soude 16
Oxysaccharate d'ammoniaque 16

Pages.

Bioxysaccharate d'ammoniaque ... 16
Oxysaccharate de baryte ... 16
Bioxysaccharate de baryte ... 16
Oxysaccharate de chaux ... 16
Bioxysaccharate de chaux ... 16
Oxysaccharate de magnésie ... 16
Oxysaccharate de protoxyde de fer ... 17
Oxysaccharate de peroxyde de fer ... 17
Oxysaccharate de zinc ... 17
Oxysaccharate de cadmium ... 17
Oxysaccharate de plomb ... 17
Oxysaccharate de bismuth ... 17
Oxysaccharate de cuivre ... 17
Oxysaccharate d'argent ... 17

ACTION DE LA CHAUX ET DE LA POTASSE A UNE HAUTE TEMPÉRATURE SUR LE SUCRE ... 17

Métacétone ... 18
Acide métacétonique, métacétique ou propionique ... 18
Métacétonate de potasse ... 19
Métacétonate de soude ... 19
Métacétonate d'ammoniaque ... 19
Métacétonate de baryte ... 20
Métacétonate de chaux ... 20
Métacétonate de cuivre ... 20
Métacétonate de plomb ... 20
Métacétonate d'argent ... 20
Métacétamide ... 21
Métacétonitrile ... 21
Métacétonone, acétone métacétique ou propione ... 21

FABRICATION DU SUCRE ... 21

Fabrication du sucre de betterave ... 23
Fabrication du sucre de canne ... 33
Raffinage du sucre ... 36
Sucre royal ... 40
Sucre tapé ... 40
Sucre candi ... 40
Sucre d'orge ... 41
Sucre de pomme ... 41
Emploi des mélasses ... 41

SUCRE D'ÉRABLE ... 42
SUCRE DE PALMIER ... 44
SUCRE DE SORGHO ... 47
SUCRE DE MAÏS ... 49
SUCRE DE CAROUBIER ... 50
GLUCOSE. — SUCRE DE RAISIN. — SUCRE D'AMIDON ... 50

Glucosates ... 57

Pages.

ACTION DE LA CHALEUR SUR LE GLUCOSE 59

Glucosane 59

FABRICATION DU GLUCOSE ET DU SIROP DE FÉCULE 61

Sucre de chiffons 62
Sucre de diabète 63
Sucre de miel 63
Acide glucique 63
Acide mélassique 64

LÉVULOSE. — SUCRE DE FRUITS LÉVOGYRE. — SUCRE INCRISTALLISABLE .. 64
ACTION DE LA CHALEUR SUR LE LÉVULOSE 65
DE L'ORIGINE, DE LA NATURE ET DES TRANSFORMATIONS DE LA MATIÈRE SUCRÉE CONTENUE DANS LES FRUITS ACIDES AUX DIFFÉRENTES PHASES DE LA MATURATION 66
ANALYSE DES SUCRES 70

Procédé de M. Barreswil 70
Procédé de M. Payen 72
Procédé de M. Péligot 72
Saccharimétrie optique 73

SUCRE DE LAIT. — LACTINE. — LACTOSE 97
DOSAGE DU SUCRE DE LAIT 99
MÉLITOSE 102
TRÉHALOSE 103
MÉLÈZITOSE 107

DEUXIÈME CLASSE 109

SORBINE 109
Acide sorbinique 110

EUCALYNE 110
INOSITE 111

TROISIÈME CLASSE 113

MANNITE 113

Mannitane 117
Mannide 118
Acide mannitique 119
Mannitates 120
Combinaisons de la mannite avec les acides 120
Mannite chlorhydrique 120
Mannites nitriques 120
Acide sulfomannitique 121
Acide manniphosphorique 122
Acide mannitartrique 122
Mannite acétique 123
Mannites butyriques 123
Mannite monobutyrique 124

Pages.

Mannite dibutyrique 124
Mannite palmitique 124
Mannites stéariques 125
Mannite distéarique 125
Mannite tristéarique 125
Mannite oléique 125
Mannites benzoïques 126
Mannite monobenzoïque 126
Mannite tribenzoïque 126
Éthylmannite 127

DULCITE 127

Dulcitane 128
Combinaisons de la dulcite avec les acides 129
Dulcite nitrique 129
Acide dulcisulfurique 129
Acide dulcitartrique 129
Dulcite butyrique 129
Dulcites stéariques 129
Dulcite monostéarique 129
Dulcite distéarique 130
Dulcite benzoïque 130

MÉLAMPYRITE 130
PINITE 131

Combinaisons de la pinite avec les acides 133
Acide pinitartrite 133
Pinites stéariques 133
Pinite monostéarique 133
Pinite distéarique 133
Pinites benzoïques 133
Pinite monobenzoïque 133
Pinite dibenzoïque 133

QUERCITE 134

Combinaisons de la quercite avec les acides 135
Quercite nitrique 135
Acide quercitartrique 135
Quercite stéarique 135
Quercite benzoïque 135

ÉRYTHRITE 135

Combinaisons de l'érythrite avec les acides 137
Érythrite nitrique 137
Acide érythrisulfurique 137
Érythrisulfates 137
Acide érythritartrique 138
Érythrite acétique 138

Pages.

Érythrites benzoïques 138
Érythrite dibenzoïque 138
Érythrite monobenzoïque 138
Érythrite distéarique 138

GLUCOSIDES 139

AMYGDALINE 145

Émulsine. — Synaptase 146

ARBUTINE 147

Binitroarbutine 148

BRYONINE 148

Bryorétine 149
Hydrobryorétine 149
Bryonitine 149

COLOCYNTHINE 149

Colocynthinine 149
Colocynthéine 149

CONVALLARINE 150

Convallamarine 150
Convallarétine 150
Convallamarétine 151

CONVOLVULINE 151

Acide convolvulique 152
Convolvulinol 152
Acide convolvulinolique 152
Acide ipomique 153

JALAPPINE 153

Acide jalappique 154
Jalappinol 154
Acide jalappinolique 155

CROCINE 155

Crocétine 156

CYCLAMINE 156

Cyclamirétine 157

DAPHNINE 159

Daphnétine 160
Ombelliférone 161

DATISCINE 161

Datiscétine 162

Pages.

DIGITALINE 163
Digitalirétine 166
ESCULINE 167
Esculétine 167
FRAXINE 168
Fraxétine 169
GAIACINE 170
GLOBULARINE 170
Globularétine 170
Paraglobularétine 170
GLYCYRRHIZINE 171
Glycyrrhétine 172
GRATIOLINE 172
Gratiolarétine 172
Gratiolétine 172
Gratiosoline 172
Gratiosolérétine 173
Hydrogratiosolérétine 173
ONONINE 173
Onospine 173
Ononétine 174
Formonétine 174
PARIDINE 174
Paridol 174
Paristyphnine 175
PHILLYRINE 175
Phillygénine 177
PHLORIDZINE 178
Rufine 178
Phloridzéate d'ammoniaque 178
Phloridzéine 178
Phlorétine 179
Phlorétine quadribromée 179
Phlorétine nitrée 180
Acide phlorétique 180
Phlorétates 181
Acide sulfophlorétique 182
Acide binitrophlorétique 182
Acide bibromophlorétique 182
Acide phloréthylamique 182

Pages.

Acide acétylophlorétique ... 183
Phlorétol ... 183
Phloroglucine ... 183
Phloramine ... 183
Tribromophloroglucine ... 183
Phloroglucine nitrée ... 183
Phloroglucine acétylée ... 183

QUERCITRIN ... 184

Quercétine ... 184
Acide quercétique ... 185

ROBININE ... 185
RHAMNINE ... 186

Rhamnétine ... 186

PINIPICRINE ... 186

Éricinol ... 186

PROPHÉTINE ... 187

Prophérétine ... 187

SALICINE ... 187

Chlorosalicine ... 188
Bichlorosalicine ... 188
Perchlorosalicine ... 189
Saligénine ... 189
Salirétine ... 190
Hélicine ... 190
Hélicoïdine ... 191

POPULINE ... 191
SANTONINE ... 192

Santonirétine ... 192

SAPONINE ... 192

Acide esculique ... 194

SCAMMONINE ... 195
SOLANINE ... 195
THUJINE ... 195
TABLEAU DES CORPS NEUTRES PEU CONNUS ... 196

FERMENTATIONS ... 203

DES DIFFÉRENTES FERMENTATIONS ... 214

FERMENTATION ALCOOLIQUE ... 217

De la nature et du rôle de la levûre de bière dans la fermentation ... 219
Nature de la levûre ... 219
Propriétés de la levûre ... 223

Pages.

Développement et reproduction de la levûre 225
De la reproduction de la levûre dans une liqueur contenant du sucre, un sel ammoniacal et des phosphates, ou bien dans un milieu albumineux 227
Composition de la levûre 231
Origine de la cellulose de la levûre pendant la fermentation 233
Origine des matières grasses de la levûre pendant la fermentation 233
Rôle de l'azote de la levûre dans la fermentation 234
Présence constante de la glycérine et de l'acide succinique parmi les produits de la fermentation alcoolique 235
Équation de la fermentation alcoolique 249
Rôle de l'oxygène dans la fermentation 254
Théorie de la fermentation 263

FERMENTATION ALCOOLIQUE DU SUCRE DE CANNE PRODUITE SOUS L'INFLUENCE DE LA LEVURE DE BIÈRE 270
FERMENTATION ALCOOLIQUE DES GLUCOSES ET DU SUCRE DE CANNE SOUS L'INFLUENCE DES MATIÈRES AZOTÉES AUTRES QUE LA LEVURE DE BIÈRE. 273
FERMENTATION ALCOOLIQUE DU SUCRE DE LAIT 275
FERMENTATION ALCOOLIQUE DE L'AMIDON ET DE LA GOMME 276
FERMENTATION ALCOOLIQUE DE LA SORBINE 276
FERMENTATION ALCOOLIQUE DE LA GLYCÉRINE, DE LA MANNITE ET DE LA DULCITE 277
PRODUITS SECONDAIRES DES FERMENTATIONS ALCOOLIQUES 278

FERMENTATION SACCHARINE DE LA MANNITE ET DE LA GLYCÉRINE 280
FERMENTATION ACÉTIQUE 284
FERMENTATION LACTIQUE 289
FERMENTATION BUTYRIQUE 295
FERMENTATION VISQUEUSE 298
FERMENTATION DE L'ACIDE TARTRIQUE 299
FERMENTATION DES CORPS GRAS NEUTRES 301
FERMENTATION DES ÉTHERS 303
FERMENTATION AMYGDALIQUE 303
FERMENTATION DE LA SALICINE 304
FERMEMTATION DES GLUCOSIDES 304
FERMENTATION SINAPISIQUE 304
FERMENTATION PECTIQUE 305
FERMENTATION DES AMIDES 305

ALCOOLS 308

GÉNÉRALITÉS SUR LES ALCOOLS 308

ALCOOLS MONOATOMIQUES 308
ALCOOLS POLYATOMIQUES 311

SYNTHÈSE DES ALCOOLS 315

SYNTHÈSE DES ALCOOLS MONOATOMIQUES 315

Pages.

SYNTHÈSE DES ALCOOLS POLYATOMIQUES 316

GÉNÉRALITÉS SUR LES ALDÉHYDES 317
GÉNÉRALITÉS SUR LES ACÉTONES 319
GÉNÉRALITÉS SUR LES ÉTHERS 320

ÉTHERS CORRESPONDANTS AUX ALCOOLS MONOATOMIQUES 320
ÉTHERS PROVENANT DES ALCOOLS DIATOMIQUES, ET EN GÉNÉRAL DES ALCOOLS POLYATOMIQUES 331

ALCOOLS MONOATOMIQUES 332
ALCOOL VINIQUE 333

Action de l'alcool sur les sels 338

ALDÉHYDE VINIQUE 340

Thialdine 345
Sélénaldine 346
Carbothialdine 346
Hydrocyanaldine 346
Alanine 346
Tétrélallylamine 347
Acétal. — Aldéhyde diéthylique 348

ACÉTONE 352

Action de la chaux caustique sur l'acétone 353
Action du chlore sur l'acétone 354
Produits qui accompagnent l'acétone dans la distillation des acétates 354
Méthylacétone 354
Éthylacétone 354
Dumasine 355
Action de l'amalgame de sodium sur l'aldéhyde et sur l'acétone 355

ACIDE ACÉTIQUE 356

Acide thiacétique 356
Peroxyde d'acétyle 357

ÉTHER VINIQUE 357

Combinaisons de l'éther avec les bromures 363
Éther bromobismuthique 363
Éther bromoantimonique 365
Éther bromoarsénique 365
Éther bromoaluminique 365
Éther bromostannique 366
Autres éthers bromométalliques 366

ACTION DU CHLORE SUR L'ALCOOL 367

Chloral 368

ACTION DE L'EAU RÉGALE SUR L'ALCOOL 369
ACTION DU BROME ET DE L'IODE SUR L'ALCOOL 370

Bromal 370
Iodal 370

Pages.

ACTION DU CHLORE SUR L'ÉTHER ... 370
Éther bichloré ... 370
Éther perchloré ... 371
Chloroxéthose ... 371
Bromure de chloroxéthose ... 371
Aldéhyde perchloré ... 371
ACTION DES ACIDES SUR L'ALCOOL ... 372
ACIDES VINIQUES ... 374
ACIDE SULFOVINIQUE ... 374
Sulfovinates ... 374
Sulfovinate de potasse ... 375
Sulfovinate de baryte ... 375
Sulfovinate de chaux ... 375
Sulfovinate de plomb ... 375
Sulfovinate d'argent ... 376
Action de l'azotate de potasse sur le sulfovinate de potasse ... 376
Azotate d'acétoéthyle ... 376
Acide althionique ... 376
Sulfate de carbyle ... 377
Acide éthionique ... 377
Acide iséthionique ... 377
Iséthionates ... 377
Iséthionate de potasse ... 378
Iséthionate de baryte ... 378
Iséthionate de cuivre ... 378
Iséthionate d'ammoniaque ... 378
Huile de vin légère ... 378
Huile de vin pesante ... 378
ACIDE PHOSPHOVINIQUE ... 379
ACIDE PHOSPHOBIVINIQUE ... 379
ACIDE ÉTHÉROPHOSPHOREUX ... 380
ACIDE SULFOXYPHOSPHOVINIQUE ... 380
ACIDE ARSÉNIOVINIQUE ... 380
ACIDE CARBOVINIQUE ... 380
ACIDE OXALOVINIQUE ... 381
ACIDE CHLOROXALOVINIQUE ... 381
ACIDE BISULFOCARBOVINIQUE, ACIDE XANTHIQUE ... 381
ACIDE TARTROVINIQUE ... 382
ACIDE PARATARTROVINIQUE ... 382
ACIDE MÉCONOVINIQUE ... 383
ACIDE COMÉNOVINIQUE ... 383
ACTION DES HYDRACIDES SUR L'ALCOOL ... 384
ÉTHER CHLORHYDRIQUE ... 384
ÉTHER BROMHYDRIQUE ... 386
ÉTHER IODHYDRIQUE ... 386
ÉTHER FLUORHYDRIQUE ... 388

Pages.

ÉTHER CYANHYDRIQUE ... 389
ÉTHER SULFHYDRIQUE ... 389
MERCAPTAN ... 390
Mercaptures ... 390
ÉTHER SULFOCYANHYDRIQUE ... 391
Acide sulfoéthylolique ... 391
Sulfoéthylolates ... 391
ÉTHER SÉLÉNHYDRIQUE. — SÉLÉNÉTHYLE ... 391
MERCAPTAN SÉLÉNIÉ ... 392
ÉTHER TELLURHYDRIQUE. — TELLURÉTHYLE ... 392
ACTION DU PERSULFURE DE PHOSPHORE SUR L'ALCOOL ... 392
ÉTHER DISULFOPHOSPHORIQUE ... 392
Acide diéthylosulfophosphorique ... 393
Acide diéthylodisulfophosphorique ... 393
ÉTHER TÉTRASULFOPHOSPHORIQUE ... 394
ÉTHERS FORMÉS PAR LES OXACIDES ET LES ACIDES ORGANIQUES ... 394
ÉTHER SULFURIQUE NEUTRE ... 394
Sulféthamate d'ammoniaque ... 395
ÉTHER SULFUREUX ... 395
ÉTHER AZOTIQUE ... 395
ÉTHER AZOTEUX ... 396
Décomposition de l'éther azoteux ... 397
ÉTHER PERCHLORIQUE ... 397
ÉTHER BORIQUE ... 398
ÉTHERS SILICIQUES ... 398
ÉTHER SILICIQUE TRIBASIQUE ... 398
ÉTHER SILICIQUE SESQUIBASIQUE ... 399
ÉTHER SILICIQUE AVEC EXCÈS DE SILICE ... 400
ÉTHER CARBONIQUE ... 400
ÉTHER CARBONIQUE BICHLORÉ ... 401
ÉTHER CARBONIQUE PERCHLORÉ ... 401
Chlorocarbéthamide ... 401
ÉTHER CHLOROXICARBONIQUE ... 402
Uréthane ... 402
ÉTHER OXALIQUE ... 402
Action de l'amalgame de sodium sur l'éther oxalique ... 404
Acide désoxalique ... 404
Désoxalates ... 405
Action du chlore sur l'éther oxalique ... 406
Chloroxaméthane. — Chloroxéthamide ... 406
ÉTHER ACÉTIQUE ... 407
ÉTHER FORMIQUE ... 408

Pages.

ÉTHER MÉTACÉTIQUE 409
ÉTHER TARTRIQUE 409
ÉTHER CITRIQUE 409
ÉTHER ACONITIQUE 410
ÉTHER CITRACONIQUE 410
ÉTHER MALIQUE 411

Acide malovinique 411

ÉTHER FUMARIQUE 411
ÉTHER MUCIQUE 411
ÉTHER PYROMUCIQUE 412
ÉTHER CHLOROPYROMUCIQUE 413
ÉTHER LACTIQUE 413
ÉTHER CYANURIQUE 414
ÉTHER CYANIQUE 414

Éther cyanique ammoniacal. — Urée métacétique 414

ÉTHER ALLOPHANIQUE 415
TABLEAU DES ÉTHERS COMPOSÉS A ACIDES ORGANIQUES 415
COMBINAISONS DE L'ÉTHER ORDINAIRE AVEC LES ÉTHERS MÉTHYLIQUE ET AMYLIQUE 417
ÉTHER MÉTHYLÉTHYLIQUE 417
ÉTHER AMYLÉTHYLIQUE 417
COMBINAISONS DU SULFURE D'ÉTHYLE AVEC LES SULFURES DE MÉTHYLE ET D'AMYLE 418
SULFURE D'ÉTHYLE ET DE MÉTHYLE 418
SULFURE D'ÉTHYLE ET D'AMYLE 418

EAU-DE-VIE 419

ALCOOL DE BETTERAVE 423

Nouveau procédé de fabrication de l'alcool de betterave 424
Méthode de M. Leplay 425
Méthode de M. Dubrunfaut 426

ALCOOL DE GRAIN, DE POMME DE TERRE 426
ALCOOL DE GENIÈVRE 426
RHUM 426
KIRSCHWASSER 426
ALCOOL D'ASPHODÈLE 427
ALCOOL DE TOPINAMBOUR 427

VIN 429

Fabrication du vin 429
Maladies des vins 450
Composition des vins 454
Analyse des vins 455
Usages des résidus de la fabrication du vin et de la vigne 460
Soufrage des vins 460

PIQUETTE 462

Pages.

CIDRE 462
POIRE 462
BIÈRE 466
ESPRIT DE BOIS. — ALCOOL MÉTHYLIQUE 474

Lignone 478
Xylite 478
Méthylal 478

ACTION DU CHLORE SUR L'ESPRIT DE BOIS 479

Acide méthoxacétique 479

ACTION DES ACIDES SUR L'ESPRIT DE BOIS 480
ÉTHER MÉTHYLIQUE 480
ACIDE SULFOMÉTHYLIQUE 482
ACIDE CARBOMÉTHYLIQUE 482
ACIDE TARTROMÉTHYLIQUE 482
ACIDE PARATARTROMÉTHYLIQUE 483
ACIDE CITROMONOMÉTHYLIQUE 483
ACIDE CITROBIMÉTHYLIQUE 483
ACIDE MÉTHYLOXANTHIQUE 484

ÉTHERS A HYDRACIDES DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE 485
ÉTHER MÉTHYLCHLORHYDRIQUE 485

Action du phosphure de calcium sur l'éther méthylchlorhydrique 486

ÉTHER MÉTHYLBROMHYDRIQUE 486
ÉTHER MÉTHYLIODHYDRIQUE 487
ÉTHER MÉTHYLFLUORHYDRIQUE 487
ÉTHER MÉTHYLCYANHYDRIQUE 488
ÉTHER MÉTHYLSULFHYDRIQUE 488

Acide sulfométhylolique 489

MERCAPTAN MÉTHYLIQUE 489
BISULFURE DE MÉTHYLE 490
TRISULFURE DE MÉTHYLE 490
ÉTHER MÉTHYLSULFOCYANHYDRIQUE 491
ÉTHER MÉTHYLSULFOCARBONIQUE 491
SULFOCARBONATE DE SULFURE DE MÉTHYLE 492
ÉTHER MÉTHYLTELLURHYDRIQUE. — TELLUROMÉTHYLE 493

Oxyde de tellurométhyle 493
Chlorure de tellurométhyle 494
Oxychlorure de tellurométhyle 494
Bromure de tellurométhyle 494
Iodure de tellurométhyle 494
Sulfure de tellurométhyle 494
Azotate de tellurométhyle 495
Sulfate de tellurométhyle 495

ÉTHERS A OXACIDES DE L'ALCOOL MÉTHYLIQUE 495
ÉTHER MÉTHYLAZOTIQUE 495

Pages.

ÉTHER MÉTHYLSULFURIQUE 495
ÉTHERS MÉTHYLBORIQUES 496
ÉTHER MÉTHYLOXALIQUE 496
ÉTHER MÉTHYLACÉTIQUE 497
ÉTHER MÉTHYLFORMIQUE 498
ÉTHER MÉTHYLTARTRIQUE 498
ÉTHER MÉTHYLCITRIQUE 499
ÉTHER MÉTHYLMUCIQUE 499
ÉTHER MÉTHYLCYANURIQUE 499
ÉTHER MÉTHYLCYANIQUE 500
ÉTHER MÉTHYLALLOPHANIQUE 500
ÉTHER MÉTHYLSALICYLIQUE 500
TABLEAU DES PRINCIPAUX COMPOSÉS MÉTHYLIQUES 501
CHLOROFORME 502
BROMOFORME 504
IODOFORME 504

ALCOOL PROPYLIQUE 505

ACIDE PROPYLSULFURIQUE 505
PROPYLSULFATES 505
ACIDE PROPYLTHIONIQUE 506
PROPYLTHIONATES 506
ACIDE PROPYLXANTHIQUE 507
ÉTHER PROPYLCHLORHYDRIQUE 507
ÉTHER PROPYLIODHYDRIQUE 507
ÉTHER PROPYLACÉTIQUE 507

ALCOOL BUTYLIQUE 507

BUTYRAL 511
ACIDE BUTYRONITRIQUE. — ACIDE NITROMÉTACÉTIQUE 512
ÉTHER BUTYLIQUE 512
ÉTHER ÉTHYLBUTYLIQUE 512
ACIDE SULFOBUTYLIQUE 513

Sulfobutylates 513

ÉTHER BUTYLCHLORHYDRIQUE 514
ÉTHER BUTYLBROMHYDRIQUE 514
ÉTHER BUTYLIODHYDRIQUE 515

Action de l'éther butyliodhydrique sur les sels d'argent 516

MERCAPTAN BUTYLIQUE 516
ÉTHER BUTYLAZOTIQUE 518
ÉTHER BUTYLSULFURIQUE 519
ÉTHER BUTYLCARBONIQUE 519
ÉTHER BUTYLACÉTIQUE 519
ÉTHER BUTYLFORMIQUE 520
URÉTHANE BUTYLIQUE 520

ALCOOL AMYLIQUE 521

Pages.

ALDÉHYDE AMYLIQUE. — VALÉRAL ... 523
ÉTHER AMYLIQUE ... 524
ACIDE SULFAMYLIQUE ... 524
Sulfamylates ... 525
ACIDE AMYLOPHOSPHOREUX ... 525
ACIDE AMYLOPHOSPHORIQUE ... 526
ACIDE BISULFOCARBAMYLIQUE. — ACIDE XANTHAMYLIQUE ... 526
ACIDE OXALAMYLIQUE ... 527
ACIDE TARTRAMYLIQUE ... 527
ÉTHER AMYLCHLORHYDRIQUE ... 528
ÉTHER AMYLBROMHYDRIQUE ... 528
ÉTHER AMYLIODHYDRIQUE ... 528
ÉTHER AMYLCYANHYDRIQUE ... 529
ÉTHER AMYLSULFHYDRIQUE ... 529
BISULFURE AMYLIQUE ... 530
MERCAPTAN AMYLIQUE ... 530
ÉTHER AMYLSULFOCYANHYDRIQUE ... 530
ÉTHER AMYLAZOTIQUE ... 530
ÉTHER AMYLAZOTEUX ... 531
ÉTHERS AMYLOBORIQUES ... 531
ÉTHER AMYLOSILICIQUE ... 531
ÉTHER AMYLOCARBONIQUE ... 532
ÉTHER AMYLOXALIQUE ... 532
ÉTHER AMYLOFORMIQUE ... 532
ÉTHER AMYLACÉTIQUE ... 532
ÉTHER AMYLALLOPHANIQUE ... 533
COMBINAISONS DE L'ÉTHER AMYLIQUE AVEC L'ÉTHER VINIQUE ET L'ÉTHER MÉTHYLIQUE ... 533

ACIDE VALÉRIANIQUE ANHYDRE ... 533
ACIDE VALÉRIANIQUE HYDRATÉ ... 534
Valérianates ... 536

ALCOOL CAPROYLIQUE ... 536

ÉTHER CAPROYLCHLORHYDRIQUE ... 537
ÉTHER CAPROYLBROMHYDRIQUE ... 538
ÉTHER CAPROYLIODHYDRIQUE ... 539
ÉTHER CAPROYLSULFHYDRIQUE ... 539
MERCAPTAN CAPROYLIQUE ... 539
ÉTHER CAPROYLACÉTIQUE ... 540

ALCOOL CAPRYLIQUE ... 540

ACTION DU POTASSIUM ET DU SODIUM SUR L'ALCOOL CAPRYLIQUE ... 543
ALCOOL CAPRYLIQUE POTASSÉ ... 543
ALCOOL CAPRYLIQUE SODÉ ... 543
ACTION DU CHLORE SUR L'ALCOOL CAPRYLIQUE ... 543
CHLOROCAPRYLAL ... 543

Pages.
ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR L'ALCOOL CAPRYLIQUE 544
ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'ALCOOL CAPRYLIQUE 544
ACIDE SULFOCAPRYLIQUE 544
ÉTHER CAPRYLSULFURIQUE 544
Sulfocaprylates 545
ACTION DE L'ACIDE PHOSPHORIQUE SUR L'ALCOOL CAPRYLIQUE 546
Phosphocaprylates 546
ALDÉHYDE CAPRYLIQUE 546
ÉTHER CAPRYLCHLORHYDRIQUE 549
ÉTHER CAPRYLBROMHYDRIQUE 549
ÉTHER CAPRYLIODHYDRIQUE 550
ACTION DES MÉTAUX ALCALINS SUR LES ÉTHERS CHLORHYDRIQUE, BROMHYDRIQUE, IODHYDRIQUE, DE LA SÉRIE CAPRYLIQUE 552
ÉTHER CAPRYLSULFHYDRIQUE 554
ÉTHER CAPRYLAZOTIQUE 555
ÉTHER CAPRYLACÉTIQUE 555
ALCOOL CÉTIQUE. — ALCOOL ETHALIQUE 556
OXYDE DE CÉTYLE 557
CÉTYLOXANTHATE DE POTASSE 557
CHLORURE DE CÉTYLE 557
ÉTHER CÉTYLBROMHYDRIQUE 558
ÉTHER CÉTYLIODHYDRIQUE 558
ÉTHER CÉTYLOSULFHYDRIQUE 559
MERCAPTAN CÉTYLIQUE 559
ÉTHER CÉTYLOCÉTIQUE 560
ÉTHER CÉTYLACÉTIQUE 560
ALCOOL CÉRYLIQUE. — ALCOOL CÉROTIQUE. — CÉROTINE 560
CÉROTATE D'OXYDE DE CÉROTYLE. — CIRE DE CHINE 561
ALCOOL MÉLISSIQUE. — MÉLISSINE 561
ÉTHER MÉLISSYLOPALMITIQUE. — MYRICINE 562
DEUXIÈME SÉRIE 562
ALCOOL ALLYLIQUE 562
ÉTHER ALLYLIQUE 563
ÉTHER ALLYLÉTHYLIQUE 564
ÉTHER ALLYLAMYLIQUE 564
ACIDE SULFOALLYLIQUE 564
ÉTHER ALLYLCHLORHYDRIQUE 564
ÉTHER ALLYLBROMHYDRIQUE 565
ÉTHER ALLYLIODHYDRIQUE 565
ÉTHER ALLYLSULFHYDRIQUE 565
MERCAPTAN ALLYLIQUE 566
ÉTHER ALLYLSULFOCYANHYDRIQUE. — ESSENCE DE MOUTARDE 566
Thiosinnamine 568

Pages.

Éthylthiosinnamine 569
Phénylthiosinnamine 569
Naphtylthiosinnamine 569
Sinnamine 570
Éthylsinnamine 570
Sinapoline (diallylurée) 571
Myrosine 571
Acide myronique 572
Sinapisine 572
Sinapine 573
Combinaison double de sulfocyanure d'allyle (essence de moutarde) et d'hydrogène sulfuré 573
Combinaison de sulfocyanure d'allyle et de sulfhydrate de sulfure d'ammonium .. 574
Combinaison de sulfocyanure d'allyle et de sulfhydrate de sulfure de potassium .. 574
Combinaison de sulfocyanure d'allyle et de sulfure de potassium 574
Combinaison de sulfocyanure d'allyle et de sulfhydrate de sulfure de sodium 574
Combinaison de sulfocyanure d'allyle et de sulfhydrate de sulfure de baryum 575
Combinaison de sulfocyanure d'allyle et de sulfhydrate de sulfure de calcium 575

ÉTHER ALLYLCARBONIQUE 575
ÉTHER ALLYLOXALIQUE 575
ÉTHER ALLYLOXAMIQUE 576
ÉTHER ALLYLACÉTIQUE 576
ÉTHER ALLYLVALÉRIQUE 576
ÉTHER ALLYLTARTRIQUE 576
ÉTHER ALLYLCYANIQUE 577
TABLEAU DES DIFFÉRENTS DÉRIVÉS DE L'ALCOOL ALLYLIQUE 577

ALCOOL MENTHIQUE. — ESSENCE CONCRÈTE DE MENTHE 578
TROISIÈME SÉRIE 578
ALCOOLS CAMPHOLIQUES 578

CAMPHRE DE BORNÉO 578
CAMPHOL ARTIFICIEL 579
ALDÉHYDE CAMPHOLIQUE. — CAMPHRE ORDINAIRE 581
ACIDE CAMPHORIQUE 583
ACIDE CAMPHORIQUE ANHYDRE 583
ACIDE CAMPHOVINIQUE 584
ÉTHER CAMPHORIQUE 584
ACIDE CAMPHOMÉTHYLIQUE 584
ACIDE CAMPHOLIQUE 584
ACIDE CAMPHIQUE 585
HUILE DE CAMPHRE 586
ÉTHERS CAMPHOLIQUES 586
ÉTHER CAMPHOLCHLORHYDRIQUE 587

CAMPHRE DE GARANCE 587
CAMPHRE DE SUCCIN 588

ALDÉHYDE CAMPHOLIQUE (DÉRIVÉ DU CAMPHRE DE SUCCIN) 589

Pages.

CAMPHOL CHLORHYDRIQUE (DÉRIVÉ DU CAMPHRE DE SUCCIN)..... 590

QUATRIÈME SÉRIE..... 590

ALCOOL BENZOÏQUE..... 590

ÉTHER BENZOÏQUE..... 591
ÉTHER BENZOCHLORHYDRIQUE..... 591
ÉTHER BENZOIODHYDRIQUE..... 592
ÉTHER BENZOCYANHYDRIQUE..... 592
ÉTHER BENZOACÉTIQUE..... 592
ALDÉHYDE BENZOÏQUE. — ESSENCE D'AMANDES AMÈRES. — HYDRURE DE BENZOYLE..... 592
BENZOÏNE..... 595
Benzoïnamide, azobenzoïne..... 596
Benzoïnam..... 597
Benzyle..... 597
Acide benzylique..... 597
Chlorure de benzyle..... 597
Hydrobenzyle..... 597
Cyanobenzyle..... 597
Imabenzyle..... 597
Benzylimide..... 597
Benzylam..... 597

HYDROBENZOÏNE..... 598
PEROXYDE DE BENZOYLE..... 598
ACTION DU CHLORE SUR L'ESSENCE D'AMANDES AMÈRES..... 599

Chlorure de benzoyle..... 599
Bromure de benzoyle..... 600
Iodure de benzoyle..... 601
Fluorure de benzoyle..... 601
Cyanure de benzoyle..... 601
Sulfure de benzoyle..... 602
Sulfocyanure de benzoyle..... 602

ACTION DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE ET DU CYANURE DE MERCURE SUR L'ESSENCE D'AMANDES AMÈRES..... 602
ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR L'ESSENCE D'AMANDES AMÈRES..... 602

Hydrobenzamide..... 602
Action du chlore sur l'hydrobenzamide..... 603
Action de l'acide chlorhydrique sur l'hydrobenzamide..... 604
Amarine..... 605
Lophine..... 606
Benzhydramide..... 607
Azotide benzoylique..... 607
Dibenzoylimide..... 607

ACTION DE L'HYDROGÈNE SULFURÉ ET DU SULFHYDRATE D'AMMONIAQUE SUR L'ESSENCE D'AMANDES AMÈRES..... 607

Pages.

Hydrure de sulfobenzoyle 607
Thionessal 608
Thionessal binitré 608
Picryle 608
Hydrure de sulfobenzoyle 608
Sulfhydrate d'azobenzoyle 608

ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE SUR L'ESSENCE D'AMANDES AMÈRES 608

Acide formobenzoylique 609
Benzoate d'hydrure de benzoyle 609

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR L'ESSENCE D'AMANDES AMÈRES 610

Hydrure de nitrobenzoyle 610

ACIDE BENZOÏQUE ANHYDRE 611
ACIDE NITROBENZOÏQUE ANHYDRE 611
ACIDE BENZONITROBENZOÏQUE ANHYDRE 612
ACIDE ACÉTOBENZOÏQUE ANHYDRE 612
ACIDE VALÉROBENZOÏQUE ANHYDRE 612
ACIDE PÉLARGOBENZOÏQUE ANHYDRE 612
ACIDE ŒNANTHYLOBENZOÏQUE ANHYDRE 613
ACIDE MYRISTOBENZOÏQUE ANHYDRE 613
ACIDE SALICYLOBENZOÏQUE ANHYDRE 613
ACIDE CINNAMOBENZOÏQUE ANHYDRE 613
ACIDE CUMINOBENZOÏQUE ANHYDRE 613
ACIDE BENZOÏQUE HYDRATÉ 614
ACIDE BENZOÏQUE AMORPHE. — ACIDE BENZOÉRÉSIQUE 616

Benzoates 616
Action du chlore sur le benzoate de potasse 617

ÉTHER BENZOÏQUE 617
ÉTHER BENZOÏQUE DE L'ESPRIT DE BOIS 618
ÉTHER BENZOÏQUE DE L'HUILE DE POMME DE TERRE 618
BENZAMIDE 618
ACIDE BENZAMIQUE. — ACIDE AMIDOBENZOÏQUE 619

Benzamates 621
Benzamate de soude 621
Benzamate de baryte 621
Benzamate de strontiane 621
Benzamate de chaux 621
Benzamate de magnésie 621

Sels d'acide benzamique 621
Chlorhydrate d'acide benzamique 621
Bromhydrate d'acide benzamique 622

Pages.

Chloroplatinate d'acide benzamique 622
Éther benzamique. — Benzamate éthylique 622
Chlorhydrate benzaméthylique 623
Chloroplatinate benzaméthylique 623
Azotate benzaméthylique 623
Benzamate méthylique 624

ACIDE ACÉTOBENZAMIQUE. — ACIDE ACÉTOXYBENZAMIQUE 624
ACÉTOBENZOATES 625
ACIDE DIAMIDOBENZOÏQUE 625

Chlorhydrate diamidobenzoïque 625
Sulfate diamidobenzoïque 626
Azotate diamidobenzoïque 626
Acétate diamidobenzoïque 626
Oxalate diamidobenzoïque 626

BENZONITRILE 626
BENZIMIDE 627
BENZANILIDE 627

Chlorure de benzanilidyle 628
Azoture de benzanilidyle et d'hydrogène 629

BENZONE 629
ACIDE CHLOROBENZOÏQUE 629
ACIDE BROMOBENZOÏQUE 630
ACIDE IODOBENZOÏQUE 630
ACIDE NITROBENZOÏQUE 631

Nitrobenzoates 634
Éther nitrobenzoïque 631
Nitrobenzamide 631
Carbanilamide 632
Carbanilate de potasse 632
Acide carbanilique 632

ACIDE BINITROBENZOÏQUE 632
ACIDE SULFOBENZOÏQUE 633
ACIDE ÉTHYLSULFOBENZOÏQUE 634
ACIDE NITROCHLOROBENZOÏQUE 634
ACIDE OXYBENZOÏQUE 634
ACIDE NITROXYBENZOÏQUE 635
ACIDE AMIDOXYBENZOÏQUE 635
ACIDE THIOBENZOÏQUE 635
ACIDE HIPPURIQUE 636

Hippurates 638
Hippurate de potasse 639

Pages.

Bihippurate de potasse 638
Hippurate de soude 639
Bihippurate d'ammoniaque 639
Hippurate de baryte 639
Hippurate de strontiane 639
Hippurate de chaux 639
Hippurate de magnésie 640
Hippurate de peroxyde de fer 640
Hippurate de cobalt 640
Hippurate de nickel 640
Hippurate de plomb 640
Hippurate d'argent 640
Éther hippurique 640

ACIDES CHLOROHIPPURIQUES 641

Acide monochlorohippurique 641
Monochlorohippurates 642
Acide bichlorohippurique 642
Bichlorohippurates 642
Éther bichlorohippurique 643

ACIDE NITROHIPPURIQUE 643
Nitrohippurates 644

ACIDE BENZOGLYCOLIQUE 645

Benzoglycolates 645

ALCOOL TOLUIQUE 646

ALDÉHYDE TOLUIQUE 646
ACIDE TOLUIQUE 647
ACIDE ALPHATOLUIQUE 647
ACIDE NITROTOLUIQUE 648
ACIDE TOLUAMIQUE 648
ACIDE TOLURIQUE 648

Tolurates 649

ALCOOL CUMINIQUE 649

ÉTHER CUMINOCHLORHYDRIQUE 650
ÉTHER CUMINOBENZOÏQUE 650
ALDÉHYDE CUMINIQUE. — CUMINOL. — HYDRURE DE CUMINYLE 650
CUMINYLE 651
CHLORURE DE CUMINYLE 652
ACIDE CUMINIQUE ANHYDRE 652
ACIDE ACÉTOCUMINIQUE ANHYDRE 653
ACIDE ŒNANTHYLOCUMINIQUE ANHYDRE 653
ACIDE CUMINIQUE HYDRATÉ 653

Cuminamide 654
Cuminonitrile 654

Pages.

ACIDE NITROCUMINIQUE 654
ACIDE BINITROCUMINIQUE 655
ACIDE CUMINAMIQUE 655

Acide diazocuminocuminamique 656
Chlorhydrate d'acide cuminamique 656
Chloroplatinate d'acide cuminamique 656
Sulfate cuminamique 656

ACIDE OXYCUMINIQUE 657

Éther cuminamique. — Cuminamate éthylique 657

ACIDE DIAMIDOCUMINIQUE 657
ACIDE CUMINURIQUE 657
ACIDE HOMOCUMINIQUE 658
ACIDE INSOLINIQUE 659

Insolinate d'argent 660
Insolinate de baryte 660
Insolinates de potasse 660
Éthers insoliniques 660

ALCOOL SYCOCÉRYLIQUE 660
SIXIÈME SÉRIE 661
ALCOOL CINNAMIQUE. — STYRONE 661

ÉTHER CINNAMOCHLORHYDRIQUE. — CHLORURE DE STYRYLE 663
ÉTHER CINNAMOIODHYDRIQUE. — IODURE DE STYRYLE 663
ÉTHER CINNAMOCYANHYDRIQUE. — CYANURE DE STYRYLE 663
ÉTHER CINNAMOSULFHYDRIQUE. — SULFURE DE STYRYLE 664
ÉTHER CINNAMOACÉTIQUE 664
ÉTHER CINNAMOBENZOÏQUE 664
ÉTHER CINNAMOCINNAMIQUE. — CINNAMATE D'OXYDE DE STYRYLE. — STYRACINE 664
CHLOROSTYRACINE 666
ALDÉHYDE CINNAMIQUE. — ESSENCE DE CANNELLE 666

Cinnhydramide 667

ACIDE CINNAMIQUE ANHYDRE 668
ACIDE NITROCINNAMIQUE ANHYDRE 668
ACIDE ACÉTOCINNAMIQUE ANHYDRE 668
ACIDE CINNAMIQUE HYDRATÉ 668

Cinnamates 670
Cinnamate de potasse 670
Cinnamate d'ammoniaque 670
Cinnamate de baryte 670
Cinnamate de chaux 670
Cinnamate de plomb 670
Cinnamate de cuivre 670
Cinnamate d'argent 670

Pages.

ÉTHERS CINNAMIQUES 671
ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE SUR L'ACIDE CINNAMIQUE 671
CHLORURE DE CINNAMYLE 671
ACIDE CHLOROCINNAMIQUE 672
ACIDE NITROCINNAMIQUE HYDRATÉ 672
ACIDE SULFOCINNAMIQUE 673

CHOLESTÉRINE. — ALCOOL CHOLESTÉRIQUE 673

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LA CHOLESTÉRINE 675
ACIDE CHOLESTÉRIQUE 675

ÉTHER CHOLESTÉROCHLORHYDRIQUE 676
ÉTHER CHOLESTÉROACÉTIQUE 676
ÉTHER CHOLESTÉROBENZOÏQUE 677

ALCOOL ANISIQUE 678

ALDÉHYDE ANISIQUE 679
CHLORURE D'ANISYLE 680
BROMURE D'ANISYLE 680
ACIDE ANISIQUE 681
ÉTHER ANISIQUE 681
ÉTHER MÉTHYLANISIQUE 681
ACIDE CHLORANISIQUE 682
ACIDE BROMANISIQUE 682
ACIDE NITRANISIQUE 682
ACIDE ANISAMIQUE 683

Chlorhydrate d'acide anisamique 684
Chloroplatinate d'acide anisamique 684
Sulfate d'acide anisamique 684
Azotate d'acide anisamique 684

ÉTHER ANISAMIQUE. — ANISAMATE ÉTHYLIQUE 685

Chlorhydrate d'éther anisamique 685
Chloroplatinate d'éther anisamique 686

ANISAMATE MÉTHYLIQUE 686

Chlorhydrate et chloroplatinate d'anisamate méthylique 686
Acide diazoanisoanisamique 687

ACIDE ANISURIQUE 687
ACIDE HOMOANISIQUE 687
ACIDE IODANISIQUE 688
ANISOL 688
ACIDE CHRYSANISIQUE 689

ALCOOLS DIATOMIQUES. — GLYCOLS 690

GLYCOL MÉTHYLIQUE 691

Pages.

DIOXYMÉTHYLÈNE 691
ACTION DU GAZ AMMONIAC SUR LE DIOXYMÉTHYLÈNE 693

Hexaméthylénamine 693

DIIODURE DE MÉTHYLÈNE 693
DIACÉTATE DE MÉTHYLÈNE 695

GLYCOL VINIQUE 696

TRANSFORMATION DU GLYCOL EN ALCOOL ORDINAIRE 699
TRANSFORMATION DE L'ALCOOL EN GLYCOL 699
ACTION DE L'ALDÉHYDE SUR LE GLYCOL 700
ACTION DU POTASSIUM ET DU SODIUM SUR LE GLYCOL 700
GLYCOL MONOSODÉ 701
GLYCOL DISODÉ 701
ACTION DE L'IODURE D'ÉTHYLE SUR LE GLYCOL SODÉ 701
DIÉTHYLGLYCOL 702
ACTION DU NOIR DE PLATINE SUR LE GLYCOL 702
ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LE GLYCOL 703
ACTION DE L'HYDRATE DE POTASSE SUR LE GLYCOL 704
ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LE GLYCOL 704
ACIDE SULFOGLYCOLIQUE 704
ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE SUR LE GLYCOL 704
ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE SUR LE GLYCOL 705
ACTION DE L'ACIDE IODHYDRIQUE SUR LE GLYCOL 706
IODHYDRINE DU GLYCOL 706
ACTION DU CHLORURE DE ZINC SUR LE GLYCOL 706
ACTION DES CHLORURES ORGANIQUES SUR LE GLYCOL ET SES ÉTHERS COMPOSÉS 706
ALDÉHYDE GLYCOLIQUE. — GLYOXAL 707
ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LE GLYOXAL. — GLYCOSINE 709
ACIDE GLYCOLIQUE 710
GLYCOLIDE 712
GLYCOLAMIDE 712
GLYCOCOLLE. — SUCRE DE GÉLATINE 713
ACIDE DIGLYCOLIQUE. — ACIDE PARAMALIQUE. — ACIDE ISOMALIQUE 714

Diglycolates 715

ACIDE DIGLYCOLAMIDIQUE 716
ACIDE TRIGLYCOLAMIDIQUE 716
ACIDE GLYOXYLIQUE 717

Glyoxylate de potasse 718
Glyoxylate d'ammoniaque 718
Glyoxylate de chaux 718
Glyoxylate de baryte 719
Glyoxylate de zinc 719
Glyoxylate d'argent 719

OXYDE D'ÉTHYLÈNE 719

Pages.

TRANSFORMATION DE L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE EN ALCOOL 720
ACTION DU BROME SUR L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE 720
DIOXYÉTHYLÈNE 720
SYNTHÈSE DU GLYCOL AVEC L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE ET L'EAU 721
ACTION DES ACIDES SUR L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE 723
ACTION DU BROMURE D'ÉTHYLÈNE SUR LE GLYCOL 724
OXYDATION DES ALCOOLS POLYÉTHYLÉNIQUES 726
BASES OXYÉTHYLÉNIQUES 728
DICHLORURE D'ÉTHYLÈNE. — GLYCOL DICHLORHYDRIQUE. — LIQUEUR DES HOLLANDAIS 730
IODURE D'ÉTHYLÈNE. — ÉTHER DIIODHYDRIQUE DU GLYCOL 732
BROMURE D'ÉTHYLÈNE. — ÉTHER DIBROMHYDRIQUE DU GLYCOL 733
CHLOROIODURE D'ÉTHYLÈNE 734
DICYANURE D'ÉTHYLÈNE 735
DISULFURE D'ÉTHYLÈNE 736
ACTION DU DIBROMURE D'ÉTHYLÈNE SUR L'AMMONIAQUE 737
ACTION DU DIBROMURE D'ÉTHYLÈNE SUR L'ÉTHYLAMINE 739
ACTION DU DIBROMURE D'ÉTHYLÈNE SUR LA DIÉTHYLAMINE 742
ACTION DU DIBROMURE D'ÉTHYLÈNE SUR LA TRIMÉTHYLAMINE 743
ACTION DU DIBROMURE D'ÉTHYLÈNE SUR L'ANILINE 745
Diphényldiamine diéthylénique 745
Diphényldiamine monoéthylénique 746
ACTION DU DIBROMURE D'ÉTHYLÈNE SUR LA TRIÉTHYLPHOSPHINE 747
ACTION DE LA TRIÉTHYLPHOSPHINE SUR LE BROMURE MONOATOMIQUE 750
ACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LE BROMURE MONOATOMIQUE 750
ACTION DE LA MÉTHYLAMINE, DE LA TRIMÉTHYLAMINE ET DE L'ÉTHYLAMINE SUR LE BROMURE MONOATOMIQUE 751
ACTION DU DIIODURE DE MÉTHYLÈNE SUR LA TRIÉTHYLPHOSPHINE 751
ACTION DE LA TRIMÉTHYLAMINE ET DE LA TRIÉTHYLAMINE SUR LE DIBROMURE D'ÉTHYLÈNE ET SUR LE DIIODURE D'ÉTHYLÈNE 752
ACTION DE L'IODOFORME SUR LA TRIÉTHYLPHOSPHINE 753
ACTION DU DIBROMURE D'ÉTHYLÈNE SUR LA TRIÉTHYLAMINE 755
Série du monarsonium 755
Bromure du brométhyltriéthylarsonium 755
Composés de vinyltriéthylarsonium 756
Série de diarsonium 756
Dibromure d'éthylène-hexéthylarsonium 756
Dibromure d'éthylène-triéthylarsammonium 757
BASES DIATOMIQUES CONTENANT DU PHOSPHORE ET DE L'ARSENIC 758
URÉES DES AMMONIAQUES DIATOMIQUES 759
URÉES ÉTHYLÈNE-ÉTHYLIQUE 760
ÉTHERS COMPOSÉS DU GLYCOL 761
ÉTHERS COMPOSÉS A UN SEUL RADICAL 761
GLYCOL MONOACÉTIQUE 761
GLYCOL MONOBUTYRIQUE 762
GLYCOL MONOVALÉRIQUE 763
ÉTHERS A DEUX RADICAUX D'UN MÊME ACIDE MONOBASIQUE 763

Pages.

GLYCOL DIACÉTIQUE ... 763
GLYCOL DIBUTYRIQUE ... 763
GLYCOL DIVALÉRIQUE ... 764
GLYCOL DISTÉARIQUE ... 764
GLYCOL DIBENZOÏQUE ... 764
ÉTHERS A DEUX RADICAUX DIFFÉRENTS, OU ÉTHERS MIXTES ... 765
GLYCOL BUTYROACÉTIQUE ... 765
GLYCOL VALÉROACÉTIQUE ... 765
CHLORACÉTINE DU GLYCOL ... 765
IODACÉTINE DU GLYCOL ... 766
CHLOROBENZOÏNE DU GLYCOL ... 766
ÉTHERS A UN SEUL RADICAL D'UN ACIDE POLYBASIQUE ... 767
GLYCOL OXALIQUE ... 767
ACTION DE L'ACIDE SUCCINIQUE SUR LE GLYCOL ... 767
ACIDE SUCCINO-ÉTHYLÉNIQUE ... 767
GLYCOL SUCCINIQUE ... 768

PROPYLGLYCOL ... 768

OXYDATION DU PROPYLGLYCOL ... 769
OXYDATION LENTE DU PROPYLGLYCOL ... 769
ACIDE LACTIQUE PRODUIT PAR L'OXYDATION DU PROPYLGLYCOL ... 770

Acide benzolactique ... 771
Benzolactates ... 771
Lactates doubles ... 772
Lactate de potasse et de chaux ... 772
Lactate de soude et de chaux ... 772
Lactate de soude et de zinc ... 772
Éthers lactiques ... 773
Lactate monoéthylique ... 773
Lactate diéthylique ... 773
Acide éthyllactique ... 774
Lactaméthane. — Amide éthyllactique ... 774
Lactéthylamide ... 775
Éther lactobutyrique ... 775
Dilactate monoéthylique ... 776
Éther trilactique ... 776
Trilactate monoéthylique ... 776
Éthers lactosuccinique ... 776
Dilactosuccinate diéthylique ... 777
Lactosuccinate diéthylique ... 777

OXYDATION DU PROPYLGLYCOL PAR L'HYPERMANGANATE DE POTASSE ... 777
ACTION DE LA POTASSE ET DE LA SOUDE SUR LE PROPYLGLYCOL ... 777
ACTION DU PERCHLORURE DE PHOSPHORE SUR LE PROPYLGLYCOL ... 778
ACTION DU CHLORURE DE ZINC SUR LE PROPYLGLYCOL ... 778
DICYANURE DE PROPYLÈNE ... 779
PROPYLGLYCOL DIACÉTIQUE ... 779

Pages.

BUTYLGLYCOL 779

BUTYLGLYCOL DIACÉTIQUE 781

AMYLGLYCOL 781

OXYDE D'AMYLÈNE 782
OXYDATION DE L'AMYLGLYCOL PAR L'ACIDE AZOTIQUE 783
AMYLGLYCOL DIACÉTIQUE 783

BENZOGLYCOL 783

ÉTHER ÉTHYLBENZOLIQUE 784
ÉTHER MÉTHYLBENZOLIQUE 784
ÉTHER CHLORHYDROBENZOLIQUE. — CHLOROBENZOL 784
BENZOGLYCOL DIACÉTIQUE 784

CUMOGLYCOL 785

ALCOOLS DIATOMIQUES 786
GLYCÉRINE 786

GLYCÉRINE ANHYDRE 791
ACTION DE LA CHALEUR SUR LA GLYCÉRINE 791

Acroléine 791
Acide acroléique 792

ACTION DE L'IODURE DE PHOSPHORE SUR LA GLYCÉRINE 792
ACTION DES CHLORURES DE PHOSPHORE SUR LA GLYCÉRINE 793
ACTION DES BROMURES DE PHOSPHORE SUR LA GLYCÉRINE 793
COMBINAISONS DE LA GLYCÉRINE AVEC L'ALCOOL 793
ÉTHYLGLYCÉRINE 793
DIÉTHYLGLYCÉRINE 794
COMBINAISONS DE LA GLYCÉRINE AVEC L'ALCOOL AMYLIQUE 794
DIAMYLGLYCÉRINE 794
COMBINAISONS DE LA GLYCÉRINE AVEC DEUX ALCOOLS DIFFÉRENTS 795
ÉTHYLAMYLGLYCÉRINE 795
ACTION DES ÉTHERS CHLORHYDRIQUES DE LA GLYCÉRINE SUR LA GLYCÉRINE. 795
ALCOOLS POLYGLYCÉRIQUES 795

Alcool diglycérique 796
Alcool triglycérique 796
Métaglycérine ou pyroglycide 796
Éthers polyglycériques 797
Pyroglycérine chlorhydrodiéthylique 797
Pyroglycérine triéthylique 798
Alcool triglycérique tétréthylique 798

ACIDE GLYCÉRIQUE 798

Glycérates 799

Pages.

Glycérate de zinc 800
Glycérate de plomb 800

ACTION DE L'IODURE DE PHOSPHORE SUR L'ACIDE GLYCÉRIQUE 800

Acide iodopropionique 800
Éther iodopropionique 801

ÉTHER GLYCÉRIQUE 801
COMBINAISONS ACIDES FORMÉES PAR LA GLYCÉRINE 801
ACIDE SULFOGLYCÉRIQUE 801
ACIDE PHOSPHOGLYCÉRIQUE 802
COMBINAISONS ACIDES FORMÉES PAR L'UNION DE L'ACIDE TARTRIQUE ET DE LA GLYCÉRINE 802
ACIDE GLYCÉRIMONOTARTRIQUE 802
ACIDE GLYCÉRIDITARTRIQUE 803
ACIDE ÉPIGLYCÉRIDITARTRIQUE 803
ACIDE GLYCÉRITRITARTRIQUE 803
ACTION DES HYDRACIDES SUR LA GLYCÉRINE 803
CHLORHYDRINES 803
MONOCHLORHYDRINE 804
DICHLORHYDRINE 804
TRICHLORHYDRINE 804
ÉPICHLORHYDRINE 805
ACTION DE L'ACIDE BROMHYDRIQUE SUR LA GLYCÉRINE 806
BROMHYDRINES 806
MONOBROMHYDRINE 806
ÉPIBROMHYDRINE 806
DIBROMHYDRINE 806
ACTION DE L'AMMONIAQUE ET DE L'ÉTAIN SUR LA DIBROMHYDRINE 807

Glycérammine 807

TRIBROMHYDRINE 807
HYDRATE DE TRIBROMHYDRINE 807
PRODUITS DIVERS RÉSULTANT DE L'ACTION DES BROMURES DE PHOSPHORE SUR LA GLYCÉRINE 807
HÉMIBROMHYDRINE 808
DIÉPIBROMHYDROPHOSPHORYLE 808
BROMHYDRINE HEXAGLYCÉRIQUE 809
ISOTRIBROMHYDRINE 809
ACTION DU SODIUM ET DES AGENTS RÉDUCTEURS SUR LA TRICHLORHYDRINE ET SUR LES DEUX ISOMÈRES DE LA TRIBROMHYDRINE 809
COMPOSÉS DOUBLES FORMÉS PAR L'UNION DE LA GLYCÉRINE AVEC LES ACIDES CHLORHYDRIQUE ET BROMHYDRIQUE 810
CHLORHYDRODIBROMHYDRINE 810
BROMHYDRODICHLORHYDRINE 810
ACTION DE L'ACIDE IODHYDRIQUE SUR LA GLYCÉRINE 810
IODHYDRINES 810
IODHYDRINE 810

Pages.

ACTION DE L'ACIDE SULFHYDRIQUE SUR LA GLYCÉRINE 811
SULFHYDRINES 811
MONOSULFHYDRINE 811
DISULFHYDRINE 811
ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LA GLYCÉRINE 811
TRINITROGLYCÉRINE 811
ACTION DES ACIDES ORGANIQUES SUR LA GLYCÉRINE 812
ACTION DE L'ACIDE FORMIQUE ET DE L'ACIDE OXALIQUE SUR LA GLYCÉRINE 812
ACTION DE L'ACIDE ACÉTIQUE SUR LA GLYCÉRINE 812
ACÉTINES 812
MONOACÉTINE 813
DIACÉTINE 813
TRIACÉTINE 813
ACTION DE L'ACIDE BUTYRIQUE SUR LA GLYCÉRINE 814
BUTYRINES 814
MONOBUTYRINE 814
DIBUTYRINE 814
TRIBUTYRINE 815
ACIDE BUTYRIQUE ANHYDRE 816
ACIDE BUTYRIQUE HYDRATÉ 816

Butyrates 819
Butyrate de potasse 820
Butyrate de soude 820
Butyrate de baryte 820
Butyrate de strontiane 820
Butyrate de chaux 820
Butyrate de magnésie 820
Butyrate de peroxyde de fer 820
Butyrate de zinc 820
Butyrate de plomb 821
Butyrate de plomb basique 821
Butyrate de cuivre 821
Butyrate de protoxyde de mercure 821
Butyrate d'argent 821

ÉTHER BUTYRIQUE 821
BUTYRATE DE MÉTHYLÈNE 822
BUTYRAMIDE 822
BUTYRONITRILE 823
BUTYRONE 823
ACTION DE L'ACIDE VALÉRIQUE SUR LA GLYCÉRINE 823
VALÉRINES 823
MONOVALÉRINE 823
DIVALÉRINE 824
TRIVALÉRINE 825
SUR L'IDENTITÉ DE LA PHOCÉNINE AVEC LES VALÉRINES ARTIFICIELLES 825
LAUROSTÉARINE 825
ACIDE LAUROSTÉARIQUE 826

Pages.

MYRISTINE 826
ACIDE MYRISTIQUE 827

Myristates 827
Éther myristique 827

ANAMIRTINE 827
ACIDE ANAMIRTIQUE 827
ACTION DE L'ACIDE PALMITIQUE SUR LA GLYCÉRINE 828
PALMITINES 828
MONOPALMITINE 828
DIPALMITINE 828
TRIPALMITINE 829
PALMITINE NATURELLE 829
SUR L'IDENTITÉ DE LA PALMITINE NATURELLE AVEC LES PALMITINES ARTIFICIELLES 829
ACIDE PALMITIQUE 830

Palmitates 831
Palmitate de potasse 831
Palmitate de soude 831
Palmitate de cuivre 831
Palmitate de plomb 831
Palmitate d'argent 831
Éther palmitique 831
Éther amylpalmitique 832

ACTION DE L'ACIDE ARACHIQUE SUR LA GLYCÉRINE 832
MONOARACHINE 832
DIARACHINE 832
TRIARACHINE 833
ACIDE ARACHIQUE 833

Arachate de potasse 833
Arachate d'ammoniaque 833
Arachate de magnésie 834
Arachate de cuivre 834
Arachate d'argent 834
Éther arachique 834
Arachamide 834

ACIDE HYPOGÉIQUE 835
ACTION DE L'ACIDE STÉARIQUE SUR LA GLYCÉRINE 835
STÉARINES 835
MONOSTÉARINE 835
DISTÉARINE 837
TRISTÉARINE 837
STÉARINE NATURELLE 837
IDENTITÉ DE LA STÉARINE NATURELLE AVEC LES STÉARINES ARTIFICIELLES. 840
ACIDE STÉARIQUE 840

Pages.

Stéarates 841
Stéarate neutre de potasse 841
Stéarate neutre de soude 842
Stéarate neutre d'ammoniaque 842
Tableau des stéarates insolubles 843
Éther stéarique 845
Stéarate de méthylène 845
Stéarate d'amylène 845

ACTION DE L'ACIDE MARGARIQUE SUR LA GLYCÉRINE 846
MONOMARGARINE 846
TRIMARGARINE 847
MARGARINE NATURELLE 847
IDENTITÉ DE LA MARGARINE NATURELLE AVEC LES MARGARINES ARTIFICIELLES 848
ACIDE MARGARIQUE 849

Margarates 850
Éther margarique 850
Margarate de méthylène 850
Tableau des margarates les mieux connus 851
Margaramide 853

ACTION DE L'ACIDE OLÉIQUE SUR LA GLYCÉRINE 853
OLÉINES 853
MONOLÉINE 853
DIOLÉINE 855
TRIOLÉINE 855
OLÉINE NATURELLE 855
IDENTITÉ DE L'OLÉINE NATURELLE AVEC LES OLÉINES ARTIFICIELLES 856
ACIDE OLÉIQUE 856

Oléates 859
Oléate neutre de potasse 859
Oléate neutre de soude 859
Oléate neutre d'ammoniaque 859
Oléate neutre de baryte 860
Oléate neutre de magnésie 860
Oléate neutre de chrôme 860
Oléate neutre de zinc 860
Oléate neutre de cobalt 860
Oléate neutre de nickel 860
Oléate neutre de plomb 860
Oléate de cuivre 860
Oléate d'argent 860
Éther oléique 860
Oléate de méthylène 861

ACTION DE LA CHALEUR SUR LES ACIDES STÉARIQUE ET MARGARIQUE 861
MARGARONE 861

Pages.

ACTION DE LA CHALEUR SUR L'ACIDE OLÉIQUE 862
ACIDE SÉBACIQUE 862

Acide ipomique 864
Sébacates 864
Sébacate neutre de potasse 864
Sébacate neutre de soude 864
Sébacate neutre d'ammoniaque 864
Sébacate acide d'ammoniaque 864
Sébacate neutre de chaux 864
Sébacate neutre de sesquioxyde de fer 864
Sébacate neutre de plomb 865
Sébacate neutre de cuivre 865
Sébacate neutre d'argent 865
Sébacate de protoxyde de mercure 865
Éther sébacique 865
Sébacate de méthylène 865
Sébacamide 866
Acide sébacamique 866

ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR LES ACIDES STÉARIQUE ET MARGARIQUE. 867
ACIDE SUBÉRIQUE 867

Subérates 868
Éther subérique 869
Subérate de méthylène 869

ACIDE SUCCINIQUE 869

Succinates 871
Succinate neutre de potasse 872
Succinate acide de potasse 872
Succinate suracide de potasse 872
Succinate neutre de soude 872
Succinate acide de soude 872
Succinate neutre d'ammoniaque 872
Succinate neutre de strontiane 873
Succinate neutre de chaux 873
Succinate acide de chaux 873
Succinate neutre de magnésie 874
Succinate neutre de manganèse 874
Succinate de protoxyde de fer 874
Succinate de sesquioxyde de fer 874
Succinate neutre de protoxyde de chrôme 874
Succinate neutre de zinc 874
Succinate de cadmium 874
Succinate de cobalt 875
Succinate neutre de nickel 875
Succinate neutre de plomb 875
Succinate neutre de cuivre 875

Pages.

Succinate neutre de peroxyde d'uranium ... 875
Succinate de protoxyde de mercure ... 876
Succinate neutre de bioxyde de mercure ... 876
Succinate neutre d'argent ... 876

ACIDE SUCCINIQUE MONOHYDRATÉ ... 876
CHLORURE DE SUCCINYLE ... 876
ÉTHER SUCCINIQUE ... 877
SUCCINAMIDE ... 877
BISUCCINAMIDE ... 878
ÉTHER SUCCINIQUE PERCHLORÉ ... 878

Acide chlorosuccique ... 879
Acide chlorazosuccique ... 879
Chlorosuccilamide ... 880

SUCCINATE DE MÉTHYLÈNE ... 880
ACIDE SULFOSUCCINIQUE ... 880
ACTION DE L'ACIDE AZOTIQUE SUR L'ACIDE OLÉIQUE ... 881
ACIDE PIMÉLIQUE ... 882
ACIDE ADIPIQUE ... 882
ACIDE LIPIQUE ... 883
ACIDE PÉLARGONIQUE ANHYDRE ... 884
ACIDE PÉLARGONIQUE HYDRATÉ ... 884

Pélargonates ... 885
Éther pélargonique ... 885
Chlorure de pélargyle ... 886

ACTION DE L'ACIDE HYPOAZOTIQUE SUR L'ACIDE OLÉIQUE ... 886
ACIDE ÉLAIDIQUE ... 886
ÉTHER ÉLAIDIQUE ... 887
ÉLAIDATE DE MÉTHYLÈNE ... 888
ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'OLÉINE, LA MARGARINE ET LA STÉARINE ... 888
SAPONIFICATION SULFURIQUE ... 888
ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR L'HUILE D'OLIVE ... 889
ACIDES SULFOMARGARIQUE ET SULFOLÉIQUE ... 889
ACTION DE L'EAU SUR LES ACIDES SULFOMARGARIQUE ET SULFOLÉIQUE ... 890
ACIDE MÉTAMARGARIQUE ... 890
ACIDE MÉTAOLÉIQUE ... 891
ACIDE HYDROMARGARITIQUE ... 892
ACIDE HYDROLÉIQUE ... 892
ACIDE HYDROMARGARIQUE ... 893
ACTION DE L'ACIDE SULFURIQUE SUR LES AUTRES CORPS GRAS ... 894
COMBINAISONS DE LA GLYCÉRINE AVEC DIVERS ACIDES ORGANIQUES ... 894
BENZOYCINES ... 894
MONOBENZOYCINE ... 894
TRIBENZOYCINE ... 895
SÉBINE ... 895

Pages.
CAMPHORINE ... 896
COMBINAISONS FORMÉES PAR LA GLYCÉRINE ET LES ACIDES ORGANIQUES AVEC LE CONCOURS DES ACIDES CHLORHYDRIQUE ET BROMHYDRIQUE ... 896
ACÉTOCHLORHYDRINE ... 896
ACÉTODICHLORHYDRINE ... 896
DIACÉTOCHLORHYDRINE ... 897
ACÉTOCHLORHYDROBROMHYDRINE ... 897
BENZOCHLORHYDRINE ... 897

GLYCIDE ET SES DÉRIVÉS ... 897

GLYCIDE CHLORHYDRIQUE. — ÉPICHLORHYDRINE ... 899
ACTION DES HYDRACIDES SUR LE GLYCIDE CHLORHYDRIQUE ... 900
GLYCIDE BROMHYDRIQUE. — ÉPIBROMHYDRINE ... 901
GLYCIDE IODHYDRIQUE ... 901
ÉTHERS DU GLYCIDE A DEUX ÉQUIVALENTS D'HYDRACIDE ... 901
GLYCIDE DICHLORHYDRIQUE ... 901
GLYCIDE CHLORHYDROBROMHYDRIQUE ... 901
GLYCIDE DIBROMHYDRIQUE ... 902
ACTION DE L'AMMONIAQUE EN SOLUTION ALCOOLIQUE SUR LE GLYCIDE DIBROMHYDRIQUE ... 903
ACTION DES OXACIDES SUR LE GLYCIDE CHLORHYDRIQUE ... 903
ACTION DE L'EAU SUR LE GLYCIDE CHLORHYDRIQUE ... 903
ÉTHERS MONOALCOOLIQUES DU GLYCIDE ET ÉTHERS GLYCÉRIQUES MIXTES A L'ÉQUIVALENT D'ALCOOL ET L'ÉQUIVALENT D'HYDRACIDE ... 903
AMYLGLYCIDE ET GLYCÉRINE CHLORHYDRAMYLIQUE ... 904
ÉTHYLGLYCIDE ET GLYCÉRINE ÉTHYLCHLORHYDRIQUE ... 905

PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES DES CORPS GRAS NEUTRES ... 906

PROCÉDÉS ANALYTIQUES SERVANT A RECONNAITRE LA PURETÉ DES HUILES. 908

Méthodes organoleptiques ... 909
Méthodes physiques ... 909
Méthodes chimiques ... 910
Procédés généraux de M. Crace-Calvert ... 912
Procédés de M. Cailletet ... 912
Procédés de M. Chateau ... 913

HUILE D'OLIVE ... 916
HUILE DE LIN ... 917
HUILE DE BEN ... 918
HUILE DE RICIN ... 919
ALDÉHYDE ŒNANTHYLIQUE ... 919
ALCOOL ŒNANTHYLIQUE ... 921
ACIDE ŒNANTHYLIQUE ... 921

Œnanthylates ... 921

ÉTHER ŒNANTHYLIQUE ... 922
PALMINE ... 922

Pages.

ACIDE PALMIQUE ... 923
ÉTHER PALMIQUE ... 923
HUILE DE PALME ... 923
BEURRE OU HUILE DE COCO ... 923
BEURRE OU HUILE DE MUSCADE ... 924
BEURRE DE CACAO ... 924
MATIÈRE GRASSE DE LA COQUE DU LEVANT. — ANAMIRTINE ... 924
ACIDE ANAMIRTIQUE ... 924
ÉTHER ANAMIRTIQUE ... 925
ACIDE ŒNANTHIQUE ... 925
ÉTHER ŒNANTIQUE ... 925
ŒNANTHATE DE MÉTHYLÈNE ... 926
TABLEAU DES PRINCIPALES HUILES ... 927
MATIÈRES GRASSES EXTRAITES DE L'ORGANISATION ANIMALE ... 931
GRAISSE HUMAINE ... 931
SUIF ... 931
BEURRE ... 931
ACIDE CAPROÏQUE ANHYDRE ... 932
ACIDE CAPROÏQUE HYDRATÉ ... 933

Caproates ... 934
Caproate de potasse ... 934
Caproate de soude ... 934
Caproate de baryte ... 934
Caproate d'argent ... 934
Éther caproïque ... 934
Caproate de méthylène ... 935
Caproate d'amylène ... 935

ACIDE CAPRIQUE ... 935

Caprates ... 936
Éther caprique ... 936

ACIDE CAPRYLIQUE ANHYDRE ... 937
ACIDE CAPRYLIQUE HYDRATÉ ... 937

Caprylates ... 937
Caprylate de baryte ... 938
Caprylone ... 938
Éthers capryliques ... 938

ACIDE VACCINIQUE ... 938

CIRES ... 939

CIRE DES ABEILLES ... 939
ACIDE CÉROTIQUE ... 940
ACIDE CHLOROCÉROTIQUE ... 940
ÉTHER CÉROTIQUE ... 941

Pages.

CÉROLÉINE 941
CIRE DE CHINE 941
CIRE DES ANDAQUIES 942
CÉROSIE 942
ACIDE CÉROSIQUE 942
CIRE DE PALMIER. — CÉROXYLINE 942
CIRE DE MYRICA 943
CIRE DE CARNAUBA 943
CIRE D'OCUBA 943
CIRE DE BICUHIBA 944
SUBÉRINE 944

MATIÈRES GRASSES CONTENUES DANS LE CERVEAU 944

ACIDE CÉRÉBRIQUE 946
ACIDE OLÉOPHOSPHORIQUE 946

SAVONS 948

ANALYSE DES SAVONS 953

FABRICATION DES BOUGIES STÉARIQUES 953

DU SAVON FAIT AVEC L'ACIDE OLÉIQUE 959

FABRICATION DES BOUGIES PAR L'ACIDIFICATION ET LA DISTILLATION DES CORPS GRAS NEUTRES 960
FABRICATION DES BOUGIES DE CIRE 963
FABRICATION DES BOUGIES DIAPHANES, DITES DE SPERMA CETI .. 964

POLYATOMICITÉ DES COMPOSÉS ORGANIQUES 965

PHÉNOLS 970
ACIDE PHÉNIQUE. — ALCOOL PHÉNIQUE. — HYDRATE DE PHÉNYLE. — PHÉNOL 970

ALLOPHANATE D'OXYDE DE PHÉNYLE 972
ACIDE PHÉNIQUE BICHLORÉ 972
ACIDE PHÉNIQUE TRICHLORÉ 973
ACIDE PHÉNIQUE PENTACHLORÉ 973
ACIDE PHÉNIQUE MONOBROMÉ 974
ACIDE PHÉNIQUE BIBROMÉ 974
ACIDE PHÉNIQUE TRIBROMÉ 974
ACIDE NITROPHÉNIQUE 974

Nitrophénates 974

ACIDE ISONITROPHÉNIQUE 975

Isonitrophénates 976

ACIDE PHÉNIQUE BINITRÉ 977
ACIDE DINITRODIPHÉNAMIQUE 978

Pages.

ACTION DE L'ACIDE AZOTEUX SUR L'ACIDE DINITRODIPHÉNAMIQUE..... 978

Diazonitrophénol..... 978

ACIDE PHÉNIQUE TRINITRÉ. — ACIDE CARBAZOTIQUE..... 979

Acide picramique..... 980
Carbazotates..... 980

ACTION DU CYANURE DE POTASSIUM SUR L'ACIDE TRINITROPHÉNIQUE..... 981
ACIDE ISOPURPURIQUE..... 981

Acide picrocyanique..... 982

ACTION DE L'ACIDE AZOTEUX SUR L'ACIDE PICRAMIQUE (DINITROPHÉNAMIQUE)..... 982
DIAZODINITROPHÉNOL..... 982

ACIDE DINITROCHLOROPHÉNIQUE..... 983

ACIDE NITROCHLOROPHÉNAMIQUE..... 984
ACTION DE L'ACIDE AZOTEUX SUR L'ACIDE NITROCHLOROPHÉNAMIQUE..... 985
DIAZONITROCHLOROPHÉNOL..... 985

ACIDE PHÉNIQUE NITROBICHLORÉ..... 985

CHLOROPICRINE..... 986
CHLORURE DE PHÉNYLE..... 986

Éther phénique. — Salithol..... 986
Éther phénamylique. — Phénamylol..... 987

CRÉSYLOL. — ALCOOL CRÉSYLIQUE..... 987

ACIDE MONONITROCRÉSYLIQUE..... 988
ACIDE DINITROCRÉSYLIQUE..... 988
ACIDE TRINITROCRÉSYLIQUE..... 989

Trinitrocrésylate d'ammoniaque..... 989
Trinitrocrésylate de potasse..... 989

THYMOL..... 989

RADICAUX ALCOOLIQUES..... 990

ÉTHYLE..... 992
MÉTHYLE..... 993
BUTYLE..... 994
AMYLE..... 995
CAPROYLE..... 996
CAPRYLE..... 996
ALLYLE..... 997

Pages.

RADICAUX ALCOOLIQUES MIXTES 999

ÉTHYLE-BUTYLE 999

ÉTHYLE-AMYLE 999
BUTYLE-AMYLE 1000
BUTYLE-CAPROYLE 1001

RADICAUX ORGANOMÉTALLIQUES 1001

ARSÉNÉTHYLES 1004
ARSENDIÉTHYLE 1005

ACIDE ARSENDIÉTHYLIQUE 1007

ARSENTRIÉTHYLE 1008

BIOXYDE D'ARSENTRIÉTHYLE 1009
BROMURE D'ARSENTRIÉTHYLE 1009
IODURE D'ARSENTRIÉTHYLE 1010
SULFURE D'ARSENTRIÉTHYLE 1010

ARSÉNÉTHYLIUM 1010

IODURE D'ARSÉNÉTHYLIUM 1010
CHLORURE D'ARSÉNÉTHYLIUM 1011
BROMURE D'ARSÉNÉTHYLIUM 1011
SULFATE D'OXYDE D'ARSÉNÉTHYLIUM 1011

ARSENMÉTHYLES 1011
BORÉTHYLE. — ÉTHIDE BORIQUE 1016
BORMÉTHYLE. — MÉTHIDE BORIQUE 1018
SODIUM-ÉTHYLE 1020
POTASSIUM-ÉTHYLE 1021
ACTION DU MAGNÉSIUM SUR LES IODURES D'ÉTHYLE ET DE MÉTHYLE 1021
MAGNÉSÉTHYLE 1021
ACTION DE L'ALUMINIUM SUR LES IODURES D'ÉTHYLE ET DE MÉTHYLE 1022
ALUMINÉTHYLE 1022
ZINCÉTHYLE 1023

ACTION DU ZINCÉTHYLE SUR LE CHLORURE D'ACÉTYLE 1026
ACTION DE L'ACIDE SULFUREUX SUR LE ZINCÉTHYLE 1027
ACTION DU BIOXYDE D'AZOTE SUR LE ZINCÉTHYLE 1028

Produits de décomposition de l'acide dinitroéthylique 1030

ZINCOMÉTHYLE 1030

ACTION DE L'ACIDE SULFUREUX SUR LE ZINCOMÉTHYLE 103

Pages.

ACTION DU BIOXYDE D'AZOTE SUR LE ZINCOMÉTHYLE... 1032

ZINCAMYLE... 1032

ACTION DE L'ÉTAIN SUR L'IODURE D'ÉTHYLE... 1033

STANNÉTHYLES... 1033

ACTION DES ALLIAGES D'ÉTAIN ET DE SODIUM SUR L'IODURE D'ÉTHYLE... 1033

STANNÉTHYLE... 1039

OXYDE DE STANNÉTHYLE... 1039
CHLORURE DE STANNÉTHYLE... 1040
BROMURE DE STANNÉTHYLE... 1040
IODURE DE STANNÉTHYLE... 1040
FLUORURE DE STANNÉTHYLE... 1041
IODOCYANURE DE STANNÉTHYLE... 1041
SULFOCYANURE DE STANNÉTHYLE... 1041
AZOTATE DE STANNÉTHYLE... 1041
SULFATE DE STANNÉTHYLE... 1041
CYANATE DE STANNÉTHYLE... 1041
OXALATE DE STANNÉTHYLE... 1041
FORMIATE DE STANNÉTHYLE... 1042
ACÉTATE DE STANNÉTHYLE... 1042

SESQUISTANNÉTHYLE... 1042

OXYDE DE SESQUISTANNÉTHYLE... 1044
CHLORURE DE SESQUISTANNÉTHYLE... 1044
BROMURE DE SESQUISTANNÉTHYLE... 1045
CYANURE DE SESQUISTANNÉTHYLE... 1045
SULFOCYANURE DE SESQUISTANNÉTHYLE... 1045
SULFURES DE SESQUISTANNÉTHYLE... 1045
AZOTATE DE SESQUISTANNÉTHYLE... 1046
SULFATE DE SESQUISTANNÉTHYLE... 1046
OXALATE DE SESQUISTANNÉTHYLE... 1046
FORMIATE DE SESQUISTANNÉTHYLE... 1046
ACÉTATE DE SESQUISTANNÉTHYLE... 1046
BUTYRATE DE SESQUISTANNÉTHYLE... 1046
CYANATE DE SESQUISTANNÉTHYLE... 1046

TRIMÉTHYLETHYLSTANNÉTHYLE... 1047
TRIÉTHYLMÉTHYLSTANNÉTHYLE... 1047
DISTANNÉTHYLE. — STANNODIÉTHYLE. — ÉTHYDE STANNIQUE... 1048
STANMÉTHYLES... 1050

OXYDE DE STANMÉTHYLE... 1050.
CHLORURE DE STANMÉTHYLE... 1050
BROMURE DE STANMÉTHYLE... 1050

Pages.

IODURE DE STANMÉTHYLE 1050
SULFATE DE STANMÉTHYLE 1050
FORMIATE DE STANMÉTHYLE 1051
ACÉTATE DE STANMÉTHYLE 1051
BUTYRATE DE STANMÉTHYLE 1051

SESQUISTANMÉTHYLE 1051

OXYDE DE SESQUISTANMÉTHYLE 1051
IODURE DE SESQUISTANMÉTHYLE 1051
SULFATE DE SESQUISTANMÉTHYLE 1051
FORMIATE DE SESQUISTANMÉTHYLE 1052
ACÉTATE DE SESQUISTANMÉTHYLE 1052

COMBINAISONS DE L'ÉTHYLE ET DU MÉTHYLE AVEC LE PLOMB .. 1052
PLOMBODIÉTHYLE 1052
SESQUIPLOMBÉTHYLE. — MÉTHPLOMBÉTHYLE 1053
PLOMBODIMÉTHYLE 1055

CHLORURE DE SESQUIPLOMBOMÉTHYLE 1055
BROMURE DE SESQUIPLOMBOMÉTHYLE 1056
IODURE DE SESQUIPLOMBOMÉTHYLE 1056

SESQUIPLOMBAMYLE 1056
COMBINAISONS DE L'ÉTHYLE AVEC LE BISMUTH 1057
BISMUTHTRIETHYLE. — BISMUTHÉTHYLE 1057
COMBINAISONS DE L'ÉTHYLE AVEC L'ANTIMOINE 1061
STIBÉTHYLE 1061

COMBINAISONS DU STIBÉTHYLE 1062
ACTION DE L'OXYGÈNE SUR LE STIBÉTHYLE 1063
OXYDE DE STIBÉTHYLE 1063
CHLORURE DE STIBÉTHYLE 1064
BROMURE DE STIBÉTHYLE 1065
IODURE DE STIBÉTHYLE 1065
CYANURE DE STIBÉTHYLE 1066
SULFATE DE STIBÉTHYLE 1066
AZOTATE DE STIBÉTHYLE 1067
SULFATE DE STIBÉTHYLE 1067

STIBÉTHYLIUM 1069
STIBMÉTHYLE 1071

OXYDE DE STIBMÉTHYLIUM 1072
CHLORURE DE STIBMÉTHYLIUM 1072
BROMURE DE STIBMÉTHYLIUM 1073
IODURE DE STIBMÉTHYLIUM 1073
CYANURE DE STIBMÉTHYLIUM 1074

Pages.

MONOSULFURE DE STIBMÉTHYLIUM..... 1074

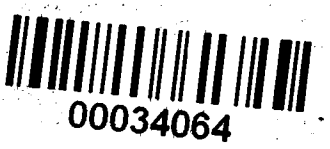
Azotate d'oxyde de stibméthylium..... 1074
Sulfate neutre d'oxyde de stibméthylium..... 1074
Bisulfate d'oxyde de stibméthylium..... 1075

STIBAMYLES..... 1075
STIBTRIAMYLE..... 1075
STIBDIAMYLE..... 1076
COMBINAISONS DU MERCURE AVEC L'ÉTHYLE..... 1077
MERCURÉTHYLE..... 1077
MERCUROSÉTHYLE..... 1078

COMBINAISONS DU MERCUROSÉTHYLE..... 1078

MERCURORÉTHYLE..... 1080
MERCUROSOMÉTHYLE..... 1080

FIN DE LA TABLE.


00034064

Digitized with financial assistance from the
Government of Maharashtra
on 15 March, 2016